
4018

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

168000-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTIÈME

MARS 1965

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er MARS 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée que l'**ASSEMBLÉE ANNUELLE DE L'ACADÉMIE ALLEMANDE DES CURIEUX DE LA NATURE**, aura lieu du 21 au 24 octobre 1965 à Halle (République démocratique allemande). Il y sera traité des rayonnements et de leurs actions en médecine et biologie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **MAURICE FONTAINE**, un *nouveau manuel de Bionomie Benthique de la mer Méditerranée*, par MM. JEAN-MARIE PERES et J. PICARD;

— par M. **RAYMOND TURPIN**, *Les Chromosomes humains* (*cayotype normal et variations pathologiques*), par M. JÉRÔME LEJEUNE et lui-même.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Institut international du froid : *Entrepôts frigorifiques.*

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité des suffrages, M. **ROBERT KÜHNER** est élu Correspondant pour la Section de Botanique en remplacement de M. *Pierre Dangeard*, élu Membre non résidant.

A 16 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Est adopté à l'unanimité pour être adressé à M. le Président de la République le vœu suivant concernant le maintien de l'usage de la langue française dans les Assemblées scientifiques internationales.

L'Académie des Sciences,

— attachée à une défense active de la langue française dans les manifestations scientifiques internationales,

— inquiète des pressions exercées par certains organismes internationaux à caractère intergouvernemental en faveur de la seule langue anglaise,

ÉMET LE VŒU

— d'une intervention ferme de l'État pour que soit désormais assuré, dans le cadre des réunions suscitées par ces organismes, le respect de la langue française en matière scientifique.

Sur la proposition des Comités nationaux sont formés ainsi qu'il suit, les délégations françaises :

— A la XXIIIe Conférence de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée qui aura lieu à Paris du 1er au 8 juillet 1965 :

MM. Georges Chaudron, Jean Lecomte, Noël Lozac'h, Fernand Gallais, Jacques Bénard, René Truhaut, Ivan Peyches, Jean Givaudon.

— A l'Assemblée de la division d'histoire des sciences de l'Union internationale d'Histoire et Philosophie des Sciences qui aura lieu à Varsovie-Cracovie du 24 au 29 août 1965 :

Mlle Marie-Thérèse d'Alverny, MM. Guy Beaujouan, Pierre Costabel, Maurice Daumas, René Taton, Mme Marie-Antoinette Tonnelat, MM. Ernest Wickersheimer, Georges Canguilhem, Charles Bedel, Pierre Huard, Marc Klein, Georges Petit, Jean Théodoridès, Mlle Suzanne Delorme, Mme Suzanne Colnort, MM. Marcel Destombes, Emmanuel Poulle, Bernard Rochot, Mlle Stamatia Mavridès, M. Mirko Grmek.

La séance est levée à 17 h 15 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1965.

Hommage à Louis Fage, Associé de la Classe des Sciences de l'Académie royale de Belgique, par Paul Brien. Extrait du *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (Classe des Sciences), séance du 25 juillet 1964; 1 extrait 25 cm.

Les grands problèmes des Sciences. N° 18. *Étude du caractère complet de la théorie quantique*, par Miora Mugur-Schächter. Préface de Louis de Broglie. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Manuel d'analyses alimentaires et d'expertises usuelles; tome I, A à E, par Raoul Lecoq. Paris, Éditions Doin, 1965; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Revue d'Histoire des sciences, tome VII, n° 1, 1954 : *Une lettre inédite de d'Alembert*, par Yves Laissus; tome XIV, nos 3-4, 1961 : *Deux lettres de Laplace*, par Yves Laissus. Paris, Presses universitaires de France; 2 fasc. 24 cm.

Congrès des Sociétés savantes : Aix-en-Provence, 1958, 83e : *La vie de Tournefort*, par Yves Laissus; Dijon, 1959, 84e : *Gaspard Monge et l'expédition d'Égypte*, par Yves Laissus; Montpellier, 1961, 86e : *Adolphe Brongniart et l'Université de Montpellier*, par Yves Laissus; Poitiers, 13-17 avril 1962, 87e : *Le jardin botanique de Poitiers*, par Yves Laissus; Clermont-Ferrand, 1963, 88e : *Notice sur Henri Lecoq*, par Yves Laissus; 5 fasc. 24 cm.

Revue de Synthèse, 3e série, nos 19-20, juillet 1960 : *Gaspard Monge et l'expédition d'Égypte* (1798-1799), par Yves Laissus. Paris, Albin Michel, 1960; 1 fasc. 25,5 cm.

The conquest of tuberculosis, by Selman A. Waksman. Berkeley and Los Angeles, University of California Press, 1964; 1 vol. 23 cm.

Dictionnaire technique en quatre langues : turc, anglais, français, allemand, par Cemal Üner. Ankara, 1963; 1 vol. 24 cm.

Le convertisseur thermo-électronique ou convertisseur à plasma, par N. D. Morgulis, in *Collection espace et électronique*. Paris, Gauthier-Villars, 1965, Éditions du Tambourinaire; 1 fasc. 24 cm.

Nouveaux acides carboxyliques substitués à activité anti-inflammatoire, par Étienne Szarvasi et Louis Fontaine, avec la collaboration de Claude Letourneur. Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, 1964; 1 tirage à part 27 cm.

Revue de Mycologie. Tome XX, fasc. 2, 1955 : *Le noyau dans le cycle évolutif de* Plasmodiophora Brassicæ Woron, par Panca Heim; tome XXI, fasc. 2-3, 1956 : *Remarques sur le développement, les divisions nucléaires et le cycle évolutif du* Synchytrium endobioticum (*Schilb.*) *Perc*, par Panca Heim; tome XXIII, fasc. 4, 1958 : *Observations sur la reproduction sexuelle des Peronosporacées, notamment du* Basidiophora entospora *Roze* et *Cornu*, par Panca Heim; tome XXV, fasc. 1, 1960 : *Évolution du* Spongospora, *parasite des racines du Cresson*, par Panca Heim; tome XXVI, fasc. 1, 1961 : *Observations sur l'évolution de l'*Urophlyctis Alfalfæ (*Lagh.*) *Magn.*, par Panca Heim; tome XXVII, fasc. 4-5, 1962 : *Observations sur l'évolution nucléaire des Ustilaginées*, par Panca Heim; tome XXIX, fasc. 1-2, 1964 : *Le noyau chez les Urédinées*, par Panca Heim. Paris, laboratoire de Cryptogamie du Muséum national d'Histoire naturelle; 7 fasc. 24,5 cm.

Les inondations de mars 1930 *dans le sud et le sud-ouest de la France*, par Maurice Pardé. Toulouse, Éditions Privat, et Paris, H. Didier, 1930; 1 vol. 25 cm.

Fleuves et Rivières, par Maurice Pardé. 4e édition entièrement refondue. Paris, Armand Colin, 1933; 1 vol. 16,5 cm.

Le régime de la Garonne, par Maurice Pardé. Toulouse, Éditions Privat, 1935; 1 vol. 25 cm.

Sur les inondations en Aquitaine spécialement dans le bassin de la Garonne, à propos de la grande crue de février 1952, par Maurice Pardé. Toulouse, Éditions Privat, 1953; 1 vol. 25 cm.

Phénomènes d'hydraulique fluviale observés sur le fleuve Jaune, par Sigurd Eliassen et Maurice Pardé. Oslo, I Kommisjon hos Universitetsforlaget, 1959; 1 fasc. 24,5 cm.

La crue exceptionnelle d'octobre 1960 dans l'Ouest du Massif central, par Maurice Pardé, in *Annales de Géographie*. Paris, A. Colin, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Sur la puissance des crues en diverses parties du monde, par Maurice Pardé. Extrait de *Geographiča*, año VIII, 1961, Zaragoza, Libreria general San Miguel; 1 vol. 27 cm.

Revue géographique de l'Est, 1962, n° 4 : *Hydrologie fluviale. Types d'averses*, par Maurice Pardé; 1963, n° 4 : *Hydrologie fluviale de l'Europe continentale*, par Maurice Pardé et R. Frécaut; 2 fasc. 24 cm.

Extrait de la publication n° 65 de l'A. I. H. S., p. 166 : *Quelques notions nouvelles ou améliorées sur l'érosion et les transports solides*, par Maurice Pardé; p. 243 : *Averses de type classique et averses aberrantes*, par Maurice Pardé; 2 fasc. 24 cm.

Sur les crues exorbitantes qu'éprouvent certaines rivières des États-Unis, notamment au Texas, par Maurice Pardé; 1 fasc. 24 cm.

Les régimes fluviaux de la péninsule ibérique, par Maurice Pardé. Extrait de la *Revue de Lyon*, vol. XXXIX, n° 3, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Introduction. Quelques faits danubiens importants, par Maurice Pardé. Extrait de *La houille blanche*, n° 2, 1964; 1 tirage à part 29,5 cm.

Note sur les crues de l'Isère et du Drac aux abords du polygone de Grenoble, par Maurice Pardé, s. d.; 1 mémoire multicopié 27 cm.

Extrait des *Annales de Géographie*, n° 396, 1964, p. 189 : *Deux traités nouveaux d'hydrogéologie de H. Schœller et G. Castany*, par Maurice Pardé; n° 397, 1964, p. 319 : *Un livre sur les eaux souterraines dans la République fédérale allemande et leur utilisation de Rudolf Grahmann*, par Maurice Pardé; p. 323. *Un livre excellent sur les précipitations dans les bassins fluviaux de la République fédérale allemande de Reiner Keller*, par Maurice Pardé; p. 327 : *Quelques études récentes d'hydrologie de Walter Wundt*, par Maurice Pardé; 4 extraits 25 cm.

Études potamologiques sur la Loire et ses affluents, par Maurice Pardé, in *Norois*, n° 44 *bis*, 1964. Poitiers, Imprimerie Marc Texier; 1 vol. 24 cm.

Études critiques sur la hauteur des crues, par Maurice Pardé, in *Revue pour l'étude des calamités*, Genève, janvier-décembre 1946; 1 tirage multicopié 27 cm.

Enquêtes à faire même par des non-spécialistes sur les très grandes crues, par Maurice Pardé, octobre 1959; 1 tirage à part multicopié 27 cm.

Jaugeages récents de crues et extrapolation vers le haut des courbes de débits, par Maurice Pardé; 1 tirage multicopié, s. d., 27 cm.

Principles of Physical geology, par Arthur Holmes. New and fully revised edition, London and Edinburgh, Thomas Nelson, 1965; 1 vol. 24 cm.

Les travaux scientifiques de l'Institut Pasteur en Algérie de 1900 à 1962, par Edmond Sergent. Paris, Presses universitaires de France, 1964; 1 vol. 25 cm.

Les cultures organotypiques, par J. André Thomas. *Exposés actuels de biologie cellulaire*. Paris, Masson, 1965; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Étienne Wolff).

Atlas mycologiques. I. *Les psalliotes*, par Henri Essette. Paris, Paul Lechevalier, 1964; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Roger Heim).

Probleme teoretice ale chimiei organice, de O. A. Reutov. Editura Academiei republicii populare romîne, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 141, 1965 : *Das Centre national de la Recherche scientifique*, von Pierre Jacquinot; *Organisation und*

Politik der wissenschaftlichen Forschung in Frankreich, von ANDRÉ MARÉCHAL. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen; 1 fasc. 24 cm.

Les variétés d'avoine cultivées en France, par C. MOULE. Paris, Institut national de la recherche agronomique, 1964; 1 vol. 24,5 cm.

Les sciences de la vigne et du vin à l'Université de Bordeaux, par JEAN RIBÉREAU-GAYON. Bordeaux, Imprimerie Delmas, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Les composés phénoliques du raisin et du vin, par PASCAL RIBÉREAU-GAYON, in *Annales de Physiologie végétale*, 1964. Paris, Institut national de la recherche agronomique; 1 fasc. 24 cm.

Galilée et l'aurore de la science moderne, par LOUIS DE BROGLIE. Paris, Conférences du Palais de la Découverte, série D 99, 1964; 1 fasc. 18 cm.

Les hétérocycles en chimie minérale, par H. GARCIA FERNANDEZ. Préface de PAUL PASCAL, in *Actualités scientifiques et industrielles*, 1313. Paris, Hermann, 1964; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Paul Pascal).

Comité international des Poids et Mesures. *Comité consultatif pour la définition de la seconde*, 3e session, 1963, 3-5 décembre. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. 24,5 cm (présenté par M. Pierre Tardi).

The Chair of Hydrodynamics in Paris, 1775-1791 : *A Creation of Turgot*, by ROGER HAHN, offprint from *Ithaca*, 26 août-2 septembre 1962. Paris, Hermann; 1 fasc. 24 cm.

Revue de Chimie minérale, publiée sous la direction de ANDRÉ CHRÉTIEN. Tome 1, fasc. 2, 3, 4. Paris, Gauthier-Villars, 1964; 3 vol. 24 cm.

Bibliothèque neuro-psychiatrique de langue française. *Psychiatrie animale*, sous la direction de A. BRION et HENRI EY et divers collaborateurs. Paris, Desclée de Brouwer, 1964; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Clément Bressou).

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. Rapport C. E. A.-R 2 457 : *Application des tubes à mémoire à la réalisation d'une mémoire tampon*, par CLAUDE MARCOVICI. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2 497 : *Contribution à l'étude de la génération de la détonation provoquée par impact sur un explosif*, par HENRI BERNIER. Thèse Rapport C. E. A.-R 2 583 : *Contribution à l'étude des impuretés hydrogénées et oxygénées dans le sodium liquide*, par GÉRARD NAUD. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2 585 : *Contribution à l'étude des propriétés biologiques des composés marqués au radiochrome* ^{51}Cr, par JACQUES INGRAND. Thèse. Centre d'études nucléaires de Saclay, 1964; 4 fasc. 27 cm.

Id. Rapport C. E. A.-R 2 442 : *Détermination expérimentale du spectre des neutrons dans le réflecteur d'une pile à eau légère*, par PIERRE BRETHÉ. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2 624 : *Contribution à l'étude des niveaux excités du* ^{7}Be *obtenus par la réaction* ^{6}Li (p, α), par HENRI BEAUMEVIEILLE. Thèse. Centre d'études nucléaires de Grenoble, 1964; 2 fasc. 27 cm.

Précis d'hydrologie marine et continentale, par ANDRÉ GUILCHER. Paris, Masson, 1965; 1 vol. 25 cm (présenté par M. André Gougenheim).

Louis Fage 1883-1964 (*notice biographique et bibliographique*), par MAX VACHON, in *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, 2e série, tome 36, no 4, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Contribution à l'étude de l'histoire de la médecine française avant la création de l'Académie, par LOUIS S. COPELMAN et I. KORN. Paris, Masson, 1964; 1 tirage à part 24 cm.

Catégories structurées, par CHARLES EHRESMANN, in *Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure*, 3e série, t. 80, 1963, p. 349. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. 27 cm.

Id. III. *Quintettes et applications covariantes*, et *Extraits*, par CHARLES EHRESMANN, in *Topologie et Géométrie différentielle*, février 1963 et mars 1964; 2 tirages à part 27 cm.

Structures quotient, par CHARLES EHRESMANN, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Sous-structures et catégories ordonnées, par CHARLES EHRESMANN, in *Fundamenta mathematicae* LIV, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Catégories ordonnées, holonomie et cohomologie, par CHARLES EHRESMANN, in *Annales de l'Institut Fourier*, t. XIV, fasc. 1, 1964. Luisant, Chartres, Imprimerie Durand, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Iakoutsk. *Géologie des mines de Iakoutsk.* Moscou, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Particularités biochimiques des minéraux iakoutskes (microéléments et hydrocarbures).* Moscou, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. Section sibérienne. *Biostratigraphie et description des trilobés du Cambrien moyen et supérieur du nord-ouest de la plate-forme sibérienne,* par Anmonina Vikmorovna Rozova. Moscou, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Perfectionnement complexe de la planification de l'industrie,* par Einaida P. Korovina, Grigorii L. Igol'nikov. Novosibirsk, 1964; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Id. *Théorie des processus transitoires dans les appareils technologiques du point de vue des problèmes de gestion,* par Boris Nikolaevitch Devjatov. Novosibirsk, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Apomiscie génétique réglée,* par D. F. Petrov. Novosibirsk, 1964; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *Nutrition et adaptation alimentaire de l'aiglefin de la mer de Barentz,* par Rimma J. Tseeb. Léningrad, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Méthodes expérimentales de recherche en cardiologie et en pédiatrie, par Rakhil' Efraimovna Mazo. Minsk, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Pétrologie des intrusions de roches trappéennes sur la rive droite du cours inférieur, de l'Iénisséi, par A. M. Vilenskiï, G. I. Kavardni, L. I. Kravtsova, G. N. Staritsina. Moscou, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *Histoire, développement relief de la Sibérie et de l'Extrême-Orient,* par I. P. Baranova, S. F. Biskè. Moscou, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Étude théorique expérimentale de l'enrichissement gravitationnel des minerais du Nord-Ouest.* Moscou, 1964; 1 fasc. 21,5 cm (en langue russe).

Optimisation des circuits électriques par augmentation des chargements, par V. A. Dalic, Z. P. Kríchane, O. G. Paèglié. Riga, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Tout ensemble de formules de la logique classique est équivalent à un ensemble indépendant.* Note (*) de M. **Iégor Reznikoff**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Un ensemble de formules du calcul des prédicats classique, quelle que soit la cardinalité de l'ensemble des symboles, est équivalent à un ensemble indépendant.

Dans l'étude présente il s'agit de la logique classique.

1. Deux ensembles de formules sont dits *équivalents* si toute formule de l'un est conséquence de l'autre et inversement. Un ensemble est *indépendant* si aucune de ses formules n'est conséquence des autres formules de cet ensemble. Il est connu depuis Tarski [1] que tout ensemble fini ou *dénombrable* de formules est équivalent à un ensemble indépendant. Kreisel et Specker [2] ont montré que tout ensemble de cardinalité $\aleph_1$ de formules du calcul propositionnel est équivalent à un ensemble indépendant. Or ce résultat est valable quelle que soit la cardinalité de l'ensemble de formules considéré, non seulement pour le calcul propositionnel mais aussi pour le calcul des prédicats (il s'agit alors de formules closes). Dans la suite on considérera donc des ensembles de telles formules de ce calcul. Des trois lemmes suivants, seul le second nécessite un peu d'attention.

Lemme 1. — *Soit* C, D *deux sous-ensembles disjoints tels que :*

1° card $D \leq$ card C;

2° *si* $x \in C$, x *n'est pas conséquence des autres éléments de* $C \cup D$.

Alors $C \cup D$ *est équivalent à un ensemble indépendant.*

En effet, soit φ une injection de D dans C, alors l'ensemble

$$\{b \wedge \varphi(b) : b \in D\} \cup [C - \varphi(D)]$$

est l'ensemble indépendant cherché.

2. Notations. Classification des formules. — H est un ensemble de formules, une fois pour toutes *on élimine les formules valides.* L'ensemble des symboles (il s'agit des symboles de constantes, fonctions, prédicats) figurant dans une formule x est noté $S(x)$, l'ensemble des symboles figurant dans H, soit $S = \bigcup_{x \in H} S(x)$ est supposé *infini.* On considère H bien ordonné. Ω désigne le plus petit ordinal de même cardinalité que H (c'est aussi la cardinalité de S). Les formules de H sont classées suivant la partition $H = \bigcup_{\alpha < \Omega} A_\alpha$ définie comme suit.

Soir a_1 la première formule de H, alors

$$A_1 = \{x \in H : S(x) \subseteq S(a_1)\}.$$

Les formules a_α étant supposées définies pour $\alpha < \beta$, si $\beta < \Omega$, $S - \bigcup_{\alpha<\beta} S(a_\alpha)$ n'est pas vide et il existe une première formule, soit a_β, contenant un symbole différent de ceux de a_α, $\alpha < \beta$, T_β est l'ensemble de ces nouveaux symboles de a_β, $T_\beta = S(a_\beta) - \bigcup_{\alpha<\beta} S(a_\alpha)$ et $T_\beta \neq O$. Alors A_β est l'ensemble des formules contenant un symbole de T_β et ayant leurs symboles parmi ceux des a_α, $\alpha \leq \beta$. En particulier $a_\beta \in A_\beta$,

$$A_\beta = \left\{ x \in H : S(x) \subseteq \bigcup_{\alpha \leq \beta} S(a_\alpha) \text{ et } S(x) \cap T_\beta \neq O \right\}.$$

La suite de classes A_α maximale a même cardinal que H, et est aussi de type Ω, alors $H = \bigcup_{\alpha<\Omega} A_\alpha$ et les classes sont bien disjointes. Si $x \in A_\alpha$ est tel que $S(x) \cap T_\beta \neq O$ (alors $\beta \leq \alpha$), on note $\beta | x$. En particulier, si $x \in A_\beta$, alors $\beta | x$. Remarquons que $S(x)$ étant fini et T_α et T_β étant disjoints si $\alpha < \beta$ $\left(\text{car } T_\alpha \subset \bigcup_{\gamma<\beta} S(a_\gamma) \text{ et } T_\beta = S(a_\beta) - \bigcup_{\gamma<\beta} S(a_\gamma)\right)$, il n'y a qu'un nombre fini de β tels que $\beta | x$. Si $\gamma | a_\alpha$ et $\gamma < \alpha$ on note $\gamma \| a_\alpha$.

3. Soit alors $c_\alpha = \bigwedge_{\gamma \| a_\alpha} a_\gamma \rightarrow a_\alpha$, et $c_\alpha = a_\alpha$ s'il n'existe pas de tels a_γ; on note $C = \{c_\alpha\}_{\alpha<\Omega}$. D'autre part, pour $x \neq a_\alpha$, soit $x' = \bigwedge_{\gamma | x} a_\gamma \rightarrow x$ (d'après ce qui précède, il existe toujours de tels γ, et en nombre fini); on note D l'ensemble de tels éléments, précisément

$$D_\alpha = \left\{ x' = \bigwedge_{\gamma | x} a_\gamma \rightarrow x, \text{ où } x \in A_\alpha \text{ et } x \neq a_\alpha \right\}$$

et $D = \bigcup_{\alpha<\Omega} D_\alpha$ (il se peut que D soit vide).

Lemme 2. — *Supposons que* H *vérifie la condition suivante :*

si $x, y_1, \ldots, y_n \in H$ *et* $S(x) \not\subseteq \bigcup_{i=1}^{n} S(y_i)$, *alors* x *n'est pas conséquence des* $y_1, \ldots, y_n$.

Alors C *et* D *définis ci-dessus vérifient les conditions du lemme* 1, *et* H *étant équivalent à* $C \cup D$ *est équivalent à un ensemble indépendant.*

Que H soit équivalent à $C \cup D$ se voit par induction sur $\rho \leq \Omega$ pour la proposition : $\bigcup_{\alpha<\rho} A_\alpha$ est équivalent à $\bigcup_{\alpha<\rho} (\{c_\alpha\} \cup D_\alpha)$.

Que card $D \leq \text{card}\, C$ ($= \text{card}\, H$) est clair. Il reste à montrer que $c_\beta \in C$ n'est pas conséquence des autres éléments de $C \cup D$. Les éléments de $C \cup D$ distincts de $c_\beta = \bigwedge_{\gamma \| a_\beta} a_\gamma \rightarrow a_\beta$ sont de la forme $c_\alpha = \bigwedge_{\gamma \| a_\alpha} a_\gamma \rightarrow a_\alpha$ avec $\alpha \neq \beta$, soit de la forme $x' = \bigwedge_{\gamma | x} a_\gamma \rightarrow x$, avec $x \neq a_\alpha$ quel que soit α.

Considérons donc une implication (la conjonction est finie !)

$$\vdash \left(\bigwedge_{\substack{\alpha_i \neq \beta \\ i=1}}^{m} c_{\alpha_i} \bigwedge_{j=1}^{n} x'_j \right) \to c_\beta,$$

ou explicitement

$$\vdash \left[\bigwedge_{\substack{\alpha_i \neq \beta \\ i=1}}^{m} \left(\bigwedge_{\gamma \| a_{\alpha_i}} a_\gamma \to a_{\alpha_i} \right) \bigwedge_{j=1}^{n} \left(\bigwedge_{\gamma | x_j} a_\gamma \to x_j \right) \right] \to \left(\bigwedge_{\gamma \| a_\beta} a_\gamma \to a_\beta \right).$$

(i) Soient $\alpha_1, \ldots, \alpha_p$ tels que *non* $\beta | a_{\alpha_i} (i = 1, \ldots, p)$ et $x_1, \ldots, x_q$ tels que *non* $\beta | x_j (j = 1, \ldots, q)$. Alors

$$S(a_\beta) \not\subseteq \bigcup_{i=1}^{p} S(a_{\alpha_i}) \quad \text{et} \quad S(a_\beta) \not\subseteq \bigcup_{j=1}^{q} S(x_j),$$

aussi $S(a_\beta) \not\subseteq \bigcup_{\gamma \| a_\beta} S(a_\gamma)$. Étant donnée l'hypothèse sur H, a_β n'est pas conséquence de ces éléments : il existe un modèle dans lequel a_β est faux et $a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_p}, x_1, \ldots, x_q, a_\gamma (\gamma \| a_\beta)$ sont vrais. Alors c_β est faux et $c_{\alpha_1}, \ldots, c_{\alpha_p}, x'_1, \ldots, x'_q$ sont vrais.

(ii) Soient $\alpha_{p+1}, \ldots, \alpha_m$ tels que $\beta | a_{\alpha_i}$, comme $\alpha_i \neq \beta$, alors aussi $\beta \| a_{\alpha_i}$; et $x_{q+1}, \ldots, x_n$ tels que $\beta | x_j$. Alors a_β figure évidemment parmi les a_γ dans $\bigwedge_{\gamma \| a_{\alpha_i}} a_\gamma \to a_{\alpha_i}$ et dans $\bigwedge_{\gamma | x_j} a_\gamma \to x_j (i = p+1, \ldots, m; j = q+1, \ldots, n)$. Or a_β étant faux dans le modèle, les $c_{\alpha_{p+1}}, \ldots, c_{\alpha_m}, x'_{q+1}, \ldots, x'_n$ correspondant sont vrais.

Finalement, dans ce modèle, tous les c_{α_i} et $x'_j (i = 1, \ldots, m; j = 1, \ldots, n)$ sont vrais et c_β est faux. L'implication considérée est impossible. L'élément c_β de C n'est pas conséquence des autres éléments de $C \cup D$.

4. Mais on a

LEMME 3. — *Quel que soit* E *ensembles de formules non toutes valides il existe* H *équivalent à* E *et vérifiant la condition du lemme* 2,

qui résulte directement du théorème d'interpolation de Craig.

Soit $E_1 = \{ x$ non valide, conséquence de E, tel que $\overline{\overline{S(x)}} = 1 \}$.

Soit $E_n = \{ x$ non valide, conséquence de E, tel que $\overline{\overline{S(x)}} = n$, et x non conséquence de $\bigcup_{p<n} H_p \}$.

Soit $H = \bigcup_{n=1}^{\infty} E_n$, et $x, y_1, \ldots, y_n \in H$ tels que $S(x) \not\subseteq \bigcup_{i=1}^{n} S(y_i)$.

Si $\vdash \bigwedge_{i=1}^{n} y_i \to x$, alors il existe z tel que $\vdash \bigwedge_{i=1} y_i \to z$ et $\vdash z \to x$, et

$$S(z) \subseteq S(x) \cap \bigcup_{i=1}^{n} S(y_i),$$

alors à cause de l'hypothèse sur $S(x)$, $S(z) \subsetneq S(x)$; $x \in H$ serait conséquence de z, conséquence de E, tel que $\overline{\overline{S(z)}} < \overline{\overline{S(x)}}$, contrairement à la définition de H.

Les lemmes 3 et 2 donnent la démonstration complète.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) A. TARSKI, *C. R. Soc. Sc. Lettres Varsovie*, classe III, 23, 1923, p. 22-29.

(2) G. KREISEL, *Additions au Cours polycopié*, Paris, 1962.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sous-jacence, union et intersection en catégories.* Note (*) de Mlle **Lia Oubiña** et M. **Jorge Bosch**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Extension des notions de réunion et intersection à des catégories plus générales que la catégorie des ensembles ou les catégories abéliennes.

Nous utilisons ici la notion de catégorie *bijectivement normalisée*, définie dans [3] par la condition : si f est bijectif et gf injectif, alors g est injectif. On démontre dans [3] que cette condition entraîne le fait que le morphisme canonique d'un sous-objet dans l'objet correspondant est une injection.

1. Le foncteur covariant $S : K_1 \to K_2$ est dit *de sous-jacence* si, pour toute paire (A, B) d'objets de K_1, l'application canonique S_{AB} : $\mathrm{Hom}_1(A, B) \to \mathrm{Hom}_2(S(A), S(B))$ est injective. (Ces foncteurs sont appelés *fidèles* par certains auteurs.) Si D est une catégorie et, pour $i = 1, 2$, $(K_i)_D$ est la catégorie des foncteurs contravariants de D dans K_i, alors tout foncteur covariant $S : K_1 \to K_2$ induit d'une façon évidente un foncteur covariant $S^* : (K_1)_D \to (K_2)_D$; si S est de sous-jacence, S^* l'est aussi. Nous utiliserons ces notations.

2. Soient $S : K_1 \to K_2$, de sous-jacence, et $F : D \to K_1$ contravariant, nous avons donc $F' : S^*(F) : D \to K_2$, contravariant. Supposons qu'il existe la limite inverse X de F′, dans le sens de Kan [2], par rapport à une transformation naturelle $k : I(X) \to F'$, où I(X) est un foncteur analogue à celui décrit dans [[3], n° 2]. Supposons, en outre, qu'il existe un objet B de K_1 avec $S(B) = X$ (*sur-jacent*). Puisque S est injectif dans $\mathrm{Hom}_1(Y, Z)$ pour toute paire (Y, Z) d'objets de K_1, il existe une *application* $T : S(\mathrm{Hom}_1(Y, Z)) \to \mathrm{Hom}_1(Y, Z)$ *inverse* de la restriction de S à $\mathrm{Hom}_1(Y, Z)$. Des considérations analogues sont valables pour le foncteur S^*, et l'on appellera T^* l'application obtenue de S^* par la méthode vue dans le cas de S et T (certains abus de notations étant permis !). Dans ces conditions, on a le résultat suivant :

Théorème. — *Les propositions* (*a*) *et* (*b*) *ci-dessous sont équivalentes :*

(*a*) *La transformation naturelle* $k : I(X) \to F'$ *appartient* à $S^*(\mathrm{Hom}(I(B), F))$, *et* B *est limite inverse de* F *par rapport à la transformation naturelle* $m = T^*(k)$.

(*b*) *Pour toute paire* (C, g), *où* C *est un objet de* K_1 *et* $g \in \mathrm{Hom}_2(S(C), S(B))$, *on a l'équivalence* : $g \in S(\mathrm{Hom}_1(C, B))$ *si et seulement si pour tout objet* A *de* D, *il vient* $k(A).g \in S(\mathrm{Hom}_1(C, F(A)))$ (*composition dans* K_2).

3. Comme application du théorème dual du précédent, on a une construction « naturelle » de limites directes dans certaines catégories *sur-jacentes* à d'autres catégories où l'on sait déjà que ces limites existent. D'ailleurs, le théorème précédent peut être considéré comme une généralisation quelque peu outrée du fait élémentaire suivant : une application

dans un produit cartésien topologique (resp. différentiable) est continue (resp. différentiable) si et seulement si ses composés le sont avec les projections canoniques.

4. On appellera *pré-catégorie* ce qui résulte en supprimant, dans la définition de *catégorie*, l'axiome qui exprime que les Hom sont disjoints. En prenant comme morphismes les triplets (f, A, B), où $f: A \to B$ est un morphisme dans une précatégorie $\mathcal{T}$, on construit d'une façon triviale une catégorie, qui sera dite *engendrée* par la précatégorie $\mathcal{T}$. Dans tout ce qui suit, $\mathcal{C}$ désignera une catégorie engendrée par une précatégorie $\mathcal{T}$.

5. En utilisant toutes les notions relatives aux sous-objets contenues dans ([3]), nous dirons qu'un objet R de $\mathcal{C}$ est un sous-objet généralisé *commun* à A et à B si : (i) R est sous-objet généralisé de A et de B; (ii) Il existe i_R, i'_R, injections canoniques de R dans A et dans B respectivement, telles que $i_R = (j_R, R, A)$, $i'_R = (j'_R, R, B)$, avec $j_R = j'_R$ dans $\mathcal{T}$. Nous noterons [A, B] la précatégorie dont les objets sont les paires (i_R, i'_R) d'injections canoniques des sous-objets généralisés communs décrites ci-dessus, et dont les morphismes de (i_R, i'_R) dans (i_S, i'_S) sont les morphismes u de $\mathcal{C}$ tels que $i_S . u = i_R$ (et il en résulte que $i'_S . u = i'_R$). On appellera $\mathcal{R}$ la catégorie engendrée par la précatégorie [A, B]. Indiquons par $T: \mathcal{R} \to \mathcal{C}$ le foncteur covariant tel que : pour tout objet (i_R, i'_R) de $\mathcal{R}$, on a $T(i_R, i'_R) = R$, et pour tout morphisme $u^* = (u, (i_R, i'_R), (i_S, i'_S))$ de $\mathcal{R}$, on a $T(u^*) = u$. On appelle *intersection* de A et B toute limite directe du foncteur T, s'il en existe, et on la note $A \cap B$. On a une notion évidente de « morphismes canoniques » de $A \cap B$ dans A et dans B.

6. La catégorie usuelle des ensembles peut être considérée comme engendrée par la précatégorie des ensembles et *graphes* de fonctions ensemblistes. On peut donc appliquer les notions précédentes et l'on en conclut que la notion usuelle d'intersection coïncide, à une équivalence près, avec l'intersection au sens du n° 5. Ainsi, dans la catégorie usuelle des espaces topologiques, on peut démontrer que si A et B induisent la même topologie sur l'intersection C des ensembles sous-jacents, alors cet ensemble C, muni de la topologie relative de A (ou de B) est bien $A \cap B$ au sens du n° 5. Un résultat analogue (avec des changements évidents) est valable pour la catégorie des groupes.

7. Un objet C de $\mathcal{C}$ est dit *préunion* de A et B *par rapport aux morphismes* $f_1 : A \to C$, $f_2 : B \to C$, si les conditions (*a*) et (*b*) suivantes sont vérifiées :

(*a*) Il existe la somme directe $A \oplus B$ par rapport à certains morphismes $p_1 : A \to A \oplus B$, $p_2 : B \to A \oplus B$, et le morphisme canonique $g_C : A \oplus B \to C$ déterminé par la donnée de f_1 et f_2, est surjectif; (*b*) Pour tout objet (i_R, i'_R) de $\mathcal{R}$ décrit au n° 5, on a $f_1 . i_R = f_2 . i'_R$. Ceci étant, on dit que X est *union* de A et B par rapport aux morphismes $g_1 : A \to X$, $g_2 : B \to X$, si X est préunion de A et B par rapport à g_1 et g_2, et si en plus, pour toute

préunion C de A et B par rapport aux morphismes f_1, f_2, il existe un morphisme $u : X \rightarrow C$ avec $u.g_1 = f_1$ et $u.g_2 = f_2$.

On notera $A \cup B$ cette union. On démontre qu'elle satisfait certaines propriétés formelles similaires à celles de l'union ensembliste.

8. Dans la catégorie usuelle des ensembles, l'union donnée par le n° 7 coïncide, à une équivalence près, avec l'union ensembliste. Pour la catégorie usuelle des espaces topologiques on a le résultat suivant : soient A et B deux espaces topologiques, et S(A), S(B), leurs ensembles sous-jacents; soient $S(A) \cup S(B)$ l'union ensembliste avec les inclusions canoniques $f_1 : S(A) \rightarrow S(A) \cup S(B)$, $f_2 : S(B) \rightarrow S(A) \cup S(B)$, et $S(A) \oplus S(B)$ une somme directe dans la catégorie des ensembles, par rapport aux inclusions canoniques $p_1 : S(A) \rightarrow S(A) \oplus S(B)$, $p_2 : S(B) \rightarrow S(A) \oplus S(B)$. Par définition de la somme directe, il y a une fonction $g : S(A) \oplus S(B) \rightarrow S(A) \cup S(B)$ déterminée par f_1, f_2, et l'on voit aussitôt que g est surjective. En munissant $S(A) \oplus S(B)$ de la topologie somme (d'après Bourbaki), on obtient $A \oplus B$ dans la catégorie des espaces topologiques. On voit que $S(A) \cup S(B)$, muni de la topologie quotient par la surjection g, est bien l'union $A \cup B$ au sens du n° 7.

Pour la catégorie usuelle des groupes on a ce résultat : soient A et B deux groupes, et L le sous-groupe de $A \oplus B$ engendré par les éléments de la forme $(x, o) - (o, x)$, où x appartient à un sous-groupe *commun* de A et B. Alors le quotient $(A \oplus B)/L$ est l'union $A \cup B$ au sens du n° 7.

9. On peut aussi présenter la notion d'union comme limite d'un certain foncteur. On démontre aussi quelques résultats qui lient l'existence de l'union $A \cup B$ avec celle de l'union $S(A) \cup S(B)$ dans une catégorie sous-jacente : on trouve ainsi un certain problème de « recollement d'objets ». Les hypothèses de ces théorèmes sont assez compliquées, mais elles sont naturellement vérifiées dans les cas plus fréquents de catégories mathématiques usuelles.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) A. GROTHENDIECK, *Tohoku*.
(2) D. M. KAN, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 87, 1958.
(3) S. SALVIOLI et J. BOSCH, *Sous-objets, quotients et images en catégories*.

(*Université Nationale,*
Faculdad de Ciencias Físico-matemáticas,
Calles 1 y 47, la Plata, Argentine.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Cohomologie non abélienne; préliminaires.* Note (*) de M. **Jean Giraud**, présentée par M. Jean Leray.

Définition et étude d'invariants de nature cohomologique (de degré 2) qui s'introduisent lorsqu'on « recolle » des objets dont le groupe d'automorphismes n'est pas abélien. Théorie applicable à toute cohomologie définissable en termes de topos.

1. Dans tout ce qui suit on fixe un univers U et l'on ne considère que des U-catégories, i. e. telles que pour tout couple (x, y) d'objets on ait $\mathrm{Card}(\mathrm{Hom}(x, y)) \in U$ [1]. On fixe également un site $E = (\mathrm{E}, \mathrm{J})$, où E est une catégorie et J une topologie, tel que la catégorie des U-faisceaux d'ensembles sur E soit un U-topos [[2], [3]]. Par exemple, E est un site élément de U ou un U-topos.

2. Préfaisceau des E-morphismes. — Soient F une E-catégorie fibrée, S un objet de E et (x, y) des objets de la catégorie fibre F_S de F en S [[4], [5]]. Si F est munie d'un *scindage* qui, à toute flèche $f: \mathrm{T} \to \mathrm{S}$ de E associe un foncteur image inverse $f^*: \mathrm{F}_\mathrm{S} \to \mathrm{F}_\mathrm{T}$, on définira un préfaisceau d'ensembles sur E/S en posant

$$Hom_\mathrm{S}(y, x)(f) = Hom_\mathrm{T}(f^*(y), f^*(x))$$

pour tout *objet* $f: \mathrm{T} \to \mathrm{S}$ de E/S. Si F est seulement fibrée on procèdera de même après avoir plongé F dans une E-catégorie scindée E-équivalente [[4], chap. 5]. Le préfaisceau $Hom_\mathrm{S}(x, y)$ est alors défini à isomorphisme unique près. On dira que F est *précomplète* (resp. *complète*) si J est moins fine que la topologie de la F-descente (resp. F-descente effective) [[4], chap. 6]. La première condition signifie également que les $Hom_\mathrm{S}(x, y)$ sont des *faisceaux* (sur E/S pour la topologie induite).

3. Complétion d'une catégorie fibrée.

Théorème. — *A toute* E-*catégorie fibrée* F *est associé de manière fonctorielle un* E-*foncteur cartésien* $c\mathrm{F}: \mathrm{F} \to \mathrm{CF}$ *tel que :* (i) CF *est complète et scindée* [6]; (ii) *pour toute* E-*catégorie fibrée et complète* G *on a une équivalence*

$$e: Homcart(\mathrm{CF}, \mathrm{G}) \to Homcart(\mathrm{F}, \mathrm{G}), \qquad e(u) = u \circ c\mathrm{F},$$

entre les catégories de E-*foncteurs cartésiens* [5].

On dira que CF est la complétée de F. On construit d'abord une E-catégorie fibrée précomplète F′ avec $\mathrm{Ob}(\mathrm{F}') = \mathrm{Ob}(\mathrm{F})$, les S-morphismes de x dans y étant les sections sur S du faisceau associé à $Hom_\mathrm{S}(x, y)$. On prouve que F′ est universelle (au sens habituel cette fois) pour les morphismes de F dans une catégorie précomplète. On peut alors supposer F précomplète et l'on pose

$$\mathrm{CF}(\mathrm{S}) = \varinjlim_{\mathrm{R} \in \mathrm{J}(\mathrm{S})} Homcart_\mathrm{E}(\mathrm{R}, \mathrm{F}),$$

où R parcourt l'ensemble J(S) des raffinements de E/S [considérés ici comme des sous-catégories de E/S ([3])].

4. Les liens. — Soit *Fagr* la E-catégorie scindée des faisceaux de groupes (qui associe à tout $S \in Ob(E)$ la catégorie *Fagr*(S) des faisceaux de groupes sur E/S pour la topologie induite). Elle est complète. En prenant pour S-morphismes de A dans B les sections sur S du faisceau quotient $Hom_{S-gr}(A, B)/B$, où B opère via les automorphismes intérieurs, on définit une E-catégorie scindée précomplète dont la complétée est notée *Lien*. On a un morphisme de catégories scindées noté $R: Fagr \rightarrow Lien$ qui vérifie évidemment $Aut_S(R(A)) = Ext(A)$, faisceau des automorphismes extérieurs de A. C'est pourquoi on appellera souvent *morphismes extérieurs* les morphismes dans *Lien*(S). Un objet L de *Lien*(S) est appelé un lien sur S. Il est dit *représentable* s'il existe un représentant de L, i. e. un $A \in Ob(Fagr(S))$ et un isomorphisme extérieur $R(A) \rightarrow L$. Tout lien est localement représentable. Le foncteur R induit une équivalence entre faisceaux abéliens et *liens abéliens* (c'est-à-dire localement représentable par un faisceau abélien). On dira qu'un morphisme extérieur est central, normal, injectif ou surjectif s'il est localement représentable par un morphisme qui est central, normal, un monomorphisme ou un épimorphisme. Un morphisme extérieur surjectif (resp. injectif et normal) est un épimorphisme (resp. monomorphisme). Le centre d'un lien L existe; c'est un sous-lien abélien. Les produits finis existent dans *Lien*(S) et se calculent localement grâce au foncteur R. De plus, si M et N sont des liens, on a des morphismes extérieurs canoniques $m: M \rightarrow M \times N$ et $n: N \rightarrow M \times N$. Si $m': M \rightarrow L$ et $n': N \rightarrow L$ sont des morphismes extérieurs *centraux* (ou si m' est un centralisateur de n') il existe un unique morphisme extérieur $s: M \times N \rightarrow L$ tel que $(m', n') = (sm, sn)$. Le conoyau d'un morphisme extérieur normal existe et se calcule localement grâce au foncteur R. Si $m: Z \rightarrow M$ et $n: Z \rightarrow N$ sont deux morphismes extérieurs centraux on note $M \vee^{Z} N$ le conoyau du morphisme $t: Z \rightarrow M \times N$ symbolisé par $t(z) = (m(z), n(z^{-1}))$.

4. Gerbes. — Elles servent à mesurer l'impossibilité de recoller des données locales. Pour simplifier nous supposons que E admet un objet final e.

Définition. — *Une gerbe* G *sur* E *est une* E-*catégorie fibrée complète telle que :* (i) *il existe une famille couvrante* $\{S_i \rightarrow e\}$ *telle que les* G_{S_i} *soient non vides*; (ii) *les* G_S *sont des groupoïdes dont les objets sont localement isomorphes entre eux.*

Les morphismes de gerbes sont les E-foncteurs cartésiens. En vertu de (ii), si x et y sont deux objets de G_S, on a un isomorphisme *extérieur* canonique $Aut_S(x) \rightarrow Aut_S(y)$. D'après (i), puisque *Lien* est complète, on en déduit un lien L sur e, unique à isomorphisme unique près. On dit que G est *liée* par L. Le lien L est fonctoriel en G et compatible avec la

restriction à un $S \in Ob(E)$ (i. e. le produit fibré $G \times_E E/S$). Si G est *triviale*, c'est-à-dire si $G_e \neq \emptyset$, on a $L = R(Aut_S(x))$, $x \in Ob(G_e)$.

Exemples. — Si A est un faisceau de groupes sur E, la catégorie scindée $T(A)$ des *torseurs* (= espace principal homogène) sous A est une gerbe triviale liée par $R(A)$. Si L est un lien, la gerbe des représentants de L est liée par L/Z, où Z est le centre de L.

Soient $u: M \to N$ un morphisme extérieur et P et Q des gerbes liées par M et N. La E-catégorie scindée $Hom_u(P, Q)$ des morphismes liés à u est une *gerbe* dont le lien $C(u)$ est un sous-noyau de N qui ne dépend ni de P ni de Q (à isomorphisme unique près). Si u est représentable par u', $C(u)$ l'est par le centralisateur de u'. En particulier, si u est surjectif ou si N est abélien, $C(u)$ est le centre de N. Dans ce cas, pour P donnée, l'existence d'un u-morphisme $P \to Q$ caractérise Q à N-équivalence près.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) P. Gabriel, *Bull. Soc. Math.*, 92, 1962, fasc. 3, p. 323.

(2) J.-L. Verdier, *Séminaire de l'I. H. E. S.*, 1964.

(3) J. Giraud, *Séminaire Bourbaki*, 1962-1963, n° 256.

(4) J. Giraud, *Méthodes de la descente* (*Mémoires Soc. Math.*, à paraître).

(5) A. Grothendieck, *Séminaire I. H. E. S.*, 1960-1961, exposé VI.

(6) En fait, CF est un faisceau de catégories.

(34, *avenue Saint-Laurent, Orsay, Seine-et-Oise.*)

THÉORIE DES GROUPES. — *Fonctions spéciales sur un groupe semi-simple.* Note (*) de M. **Hervé Jacquet**, présentée par M. Jean Leray.

On étudie, sur un groupe semi-simple réel, des fonctions qui, dans le cas du groupe SL(2, **R**), se ramènent à des fonctions de Bessel. (*Cf.* [1]).

1. Soit G un groupe semi-simple réel et G = KAN une décomposition d'Iwasawa de G; on note $\mathfrak{g}$, $\mathfrak{k}$, $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{n}$, les algèbres de Lie de G, K, A, N; une racine α de $\mathfrak{g}$ par rapport à $\mathfrak{a}$ est positive si le sous-espace $\mathfrak{n}_\alpha$ des X tels que $[H, X] = \alpha(H) X$ pour $H \in \mathfrak{a}$ est contenu dans $\mathfrak{n}$. Soit $\{\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p\}$ le système des racines simples.

Pour toute forme linéaire complexe λ sur $\mathfrak{a}$, on pose

$$(1) \qquad \langle \lambda, g \rangle = \exp \lambda(H) \qquad \text{si} \quad g = k \exp(H) n.$$

Désignons aussi par ρ la demi-somme des racines positives α comptées avec leur multiplicité d_α. Soit ζ un caractère de module 1 de N; on étudie l'intégrale

$$(2) \qquad \psi(g, \lambda) = \int_{N'} \langle -\lambda \rho, gnt \rangle \zeta(n)\, dn.$$

D'après [(3), p. 290], l'intégrale (2) est absolument convergente si la partie réelle de λ est dans la chambre de Weyl positive et si t est dans la grosse cellule de la décomposition de Bruhat (qui correspond à un élément w du groupe de Weyl). Pour le prolongement analytique, il suffit d'étudier le cas où $g = e$ et où t est un représentant de w dans K. Alors (2) s'écrit aussi

$$(3) \qquad \varphi(\lambda, \chi) = \int_{N'} \langle -\lambda - \rho, n' \rangle \chi(n')\, dn',$$

où N' est l'image de N par l'involution de Cartan ($N' = t^{-1} N t$) et où $\chi(n') = \zeta(tn't^{-1})$.

2. Pour $\theta \subset \{\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_p\}$, on note P_θ le sous-groupe « parabolique » correspondant. Son radical unipotent U_θ est le sous-groupe de N engendré par les u_α, $\alpha > 0$, $\alpha = \sum n_i \alpha_i$, avec $n_i > 0$ pour un $\alpha_i \notin \theta$ au moins. La décomposition d'Iwasawa de G induit sur la partie semi-simple G_θ de P_θ une décomposition d'Iwasawa $G_\theta = K_\theta A_\theta N_\theta$. On désigne par U'_θ (resp. N'_θ) l'image de U_θ (resp. N_θ) par l'involution de Cartan.

Théorème 1. — *Considérons le plus petit θ tel que χ soit trivial sur U'_θ; alors*

$$(4) \qquad \varphi(\lambda, \chi) = \int_{N'_\theta} \langle -\lambda - \rho_\theta, n' \rangle \chi(n')\, dn' \prod B\left[\frac{1}{2} d_\alpha, \frac{1}{4} d_{\frac{\alpha}{2}} + \frac{(\lambda, \alpha)}{(\alpha, \alpha)}\right],$$

où ρ_0 *est la demi-somme des racines positives de* G_0 *et où le produit des facteurs* β *est étendu aux racines intervenant dans* U_0. *La notation* (,) *désigne le produit scalaire induit par la forme de Killing sur le dual de* $\mathfrak{a}$.

La démonstration est analogue à celle de ([2]).

3. Remplaçant G_0 par G, on voit que ce qui précède permet de se ramener au cas où χ est « générique », i. e. n'est trivial sur aucun des sous-groupes U_0'. Supposons de plus que $\mathfrak{a}$ soit une sous-algèbre de Cartan de $\mathfrak{g}$; choisissons alors des vecteurs H_α, X_α vérifiant les conditions de Chevalley. On a notamment :

$$X_\alpha \in \mathfrak{n}_\alpha, \qquad [X_\alpha, X_{-\alpha}] = H_\alpha, \qquad \alpha(H_\alpha) = 2.$$

Le caractère χ étant supposé générique, sa différentielle $d\chi$ vérifie

$$d\chi(X_{-\alpha i}) = \mu_i \neq 0 \quad (1 \leq i \leq p). \tag{5}$$

THÉORÈME 2. — *Sous les hypothèses précédentes, la fonction* φ *se prolonge en une fonction entière et l'on a pour tout* i $(1 \leq i \leq p)$

$$\varphi(\lambda, \chi) = \left|\frac{\mu_i}{2}\right|^{s_i} \frac{\Gamma\left(\frac{-s_i+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{s_i+1}{2}\right)} \varphi(w_i\lambda, \chi), \tag{6}$$

où $s_i = \lambda(H_{\alpha_i})$ *et où* w_i *désigne la symétrie par rapport à* α_i.

Pour $G = SL(2, \mathbf{R})$, l'intégrale se calcule au moyen d'une fonction de Bessel. On a alors facilement (6) et le fait que φ est une fonction bornée du couple (λ, χ) dans la bande $-1/2 \leq \text{Re}\, s \leq +1/2$. On en déduit le résultat général par des techniques analogues à celles qui donnent le prolongement analytique des séries d'Eisenstein.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) H. BUCHHOLZ, *Die konfluente hypergeometrische funktion*, Collection Springer, Berlin, 1953.

([2]) GINDIKIN et KARPELEVIČ, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 145, 1962, p. 252-255; *Soviet Math.*, 3, 1962, p. 962-965.

([3]) HARISH-CHANDRA, *Amer. J. Math.*, 80, 1958, p. 241-310 et 553-613.

(5, *rue Rataud, Paris*, 5e.)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur le nombre de régions nodales fermées appartenant à un point singulier multiple.* Note (*) de M. **José Argémi**, présentée par M. Louis de Broglie.

On améliore un théorème de Bendixson concernant le nombre de régions nodales fermées appartenant à un point singulier multiple de l'espace de phase, lorsque, dans le voisinage de ce point, la pente des trajectoires est équivalente au quotient de deux polynômes homogènes de même degré; on déduit de ce résultat que le degré des polynômes majore l'indice du point singulier.

Considérons un système différentiel du type suivant :

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = X_m + X_{m+1}, \\ \dfrac{dy}{dt} = Y_m + Y_{m+1}, \end{cases}$$

où X_m et Y_m désignent des polynômes homogènes en x et y de degré m et X_{m+1}, Y_{m+1} désignent des séries de puissances ne contenant que des termes de degré supérieur à m et convergentes par exemple à l'intérieur d'un cercle centré à l'origine; supposons en outre que l'origine soit le seul point singulier de (1) contenu dans un disque intérieur à ce cercle.

Désignant par le nom de région nodale fermée appartenant à un point P, une région du plan où toutes les courbes intégrales sont des courbes fermées aboutissant à P pour $t = +\infty$ et pour $t = -\infty$, Bendixson a montré que le système (1) admettait au plus $2m$ régions nodales fermées appartenant à l'origine ([1]).

A l'aide de la substitution $y = \lambda x$, nous avons indiqué dans une Note précédente ([2]) que l'on pouvait ramener l'étude de (1) à celle d'un système auxiliaire d'un espace projectif, pourvu que l'équation

$$F(\lambda) = Y_m(1, \lambda) - \lambda X_m(1, \lambda) = 0$$

ait au moins une racine réelle; ceci permet sans difficulté une investigation détaillée des diverses structures topologiques des courbes intégrales de (1) dans le voisinage de l'origine.

Nous pouvons alors définir deux régions nodales fermées du plan (x, y) par l'existence dans le plan (x, λ), de deux nœuds consécutifs ou extrêmes situés sur l'axe λ. Cette définition est équivalente à celle de Bendixson.

λ_0 désignant une racine réelle de $F(\lambda) = 0$, on aura un nœud de coordonnées $x = 0$, $\lambda = \lambda_0$ si

$$(2)\qquad X_m(1, \lambda_0)\left[\frac{dF}{d\lambda}\right]_{\lambda=\lambda_0} > 0$$

or, les courbes $X_m(1, \lambda)$ et $dF/d\lambda$ ayant des concavités nécessairement opposées, il est clair que (2) ne peut être vérifiée que pour au plus m

racines de $F(\lambda) = 0$: on peut donc trouver au plus $2(m-1)$ régions nodales fermées du plan (x, y) appartenant à l'origine; ce résultat améliore par conséquent celui de Bendixson.

En outre, à l'aide de la formule de Bendixson (1) :

$$c - n_f = 2(i+1),$$

où c désigne le nombre de courbes intégrales de (1) qui traversent l'origine, n_f le nombre de régions nodales fermées et i l'indice du point singulier, on peut établir que sup $|i| = m$, puisque c peut au plus être égal à $2m+2$ (lorsque $n_f = 0$) et que $c = 0$ si $n_f = 2m-2$.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) I. BENDIXSON, *Acta Mathematica*, 24, 1901.

(2) J. ARGÉMI et L. SIDERIADÈS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4135.

(*Laboratoire de Dynamique théorique,
Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille*, 9e).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur quelques propriétés des quantiles des sommes de variables aléatoires.* Note (*) de M. **Millu Rosenblatt-Roth**, transmise par M. Paul Lévy.

Étant donnée l'importance des quantiles pour la statistique mathématique et pour quelques problèmes de la théorie des probabilités [(1) à (5)] on étudie quelques-unes de leurs propriétés, relatives notamment aux quantiles d'une somme.

Pour chaque nombre p $(0 \leq p \leq 1;\ q = 1 - p)$ nous définissons le p-quantile de la variable aléatoire (v. a.) ξ comme le nombre réel $r(\xi;\, p) = r\xi$ pour lequel les deux inégalités

$$\text{(1)} \qquad P\{\xi \leq r\xi\} \geq p, \qquad P\{\xi \geq r\xi\} \geq q$$

sont simultanément satisfaites.

Soient $M\xi$, $D\xi$ l'espérance mathématique et la dispersion, $\inf \xi$, $\sup \xi$ le minimum et le maximum de ξ, α_i le coefficient d'ergodicité [(6), (7)] de la $i^{\text{ième}}$ fonction aléatoire de transition d'une chaîne de Markoff et $\alpha^{(n)} = \min\limits_{1 \leq i < n} \alpha_i$.

Posons

$$R_n^{(1)} = \left(2p^{-\frac{1}{2}} + \sqrt{2}\, q^{-\frac{1}{2}}\right)(n-1)^{\frac{3}{2}}; \qquad R_n^{(2)} = \gamma^{\frac{1}{2}}\left(2p^{-\frac{1}{2}} + \sqrt{2}\, q^{-\frac{1}{2}}\right)(n-1)\left(\alpha^{(n-1)}\right)^{-\frac{1}{2}},$$

$$R_n^{(3)} = \gamma^{\frac{1}{2}} \rho^{-\frac{1}{2}}\left(2p^{-\frac{1}{2}} + \sqrt{2}\, q^{-\frac{1}{2}}\right)(n-1); \qquad R_n^{(4)} = \left(2p^{-\frac{1}{2}} + q^{-\frac{1}{2}}\right)(n-1),$$

$$T_n^{(1)} = -\left(\sqrt{2}\, p^{-\frac{1}{2}} + 2q^{-\frac{1}{2}}\right)(n-1)^{\frac{3}{2}}; \qquad T_n^{(3)} = -\gamma^{\frac{1}{2}}\left(\sqrt{2}\, p^{-\frac{1}{2}} + 2q^{-\frac{1}{2}}\right)(n-1)\left(\alpha^{(n-1)}\right)^{-\frac{1}{2}},$$

$$T_n^{(3)} = -\gamma^{\frac{1}{2}} \rho^{-\frac{1}{2}}\left(\sqrt{2}\, p^{-\frac{1}{2}} + 2q^{-\frac{1}{2}}\right)(n-1); \qquad T_n^{(4)} = -\left(p^{-\frac{1}{2}} + 2q^{-\frac{1}{2}}\right)(n-1); \qquad \gamma = 9 + 8\sqrt{6}.$$

Théorème 1. — *Les inégalités*

$$\text{(2)} \qquad T_n^{(\varkappa)}\left[\sum_{i=1}^{n} D\xi_i\right]^{\frac{1}{2}} \leq r\left(\sum_{i=1}^{n} \xi_i\right) - \sum_{i=1}^{n} r\xi_i \leq R_n^{(\varkappa)}\left[\sum_{i=1}^{n} D\xi_i\right]^{\frac{1}{2}}$$

sont vraies : pour des v. a. arbitrairement dépendantes $\xi_i (1 \leq i \leq n)$ *si* $\varkappa = 1$; *pour des v. a. liées en chaîne de Markoff avec* $n\alpha^{(n)} \to \infty\ (n \to \infty)$ *si* $\varkappa = 2$; *pour des v. a. liées en chaîne de Markoff avec* $\alpha_i > \rho > 0$ $(1 \leq i \leq n)$ *si* $\varkappa = 3$; *pour des v. a. indépendantes si* $\varkappa = 4$.

Théorème 2. — *Pour des v. a. arbitrairement dépendantes* $\xi_i (1 \leq i \leq n)$ *on a les inégalités :*

$$\text{(3)} \qquad \left(1 - \frac{1}{n}\right)\sum_{i=1}^{n} \inf \xi_i \leq r\left(\sum_{i=1}^{n} \xi_i\right) - \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} r\xi_i \leq \left(1 - \frac{1}{n}\right)\sum_{i=1}^{n} \sup \xi_i,$$

$$\text{(4)} \qquad \begin{cases} \left(1 - \frac{1}{n}\right)\displaystyle\sum_{i=1}^{n} \log \inf \xi_i \leq \log r\left(\prod_{i=1}^{n} \xi_i\right) - \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \log r\xi_i \leq \left(1 - \frac{1}{n}\right)\sum_{i=1}^{n} \log \sup \xi_i \\ \qquad (\xi_i \geq 0,\ 1 \leq i \leq n). \end{cases}$$

THÉORÈME 3. — *Si la suite des v. a. arbitrairement dépendantes* $\xi_n (n = 1, 2, \ldots)$ *converge uniformément vers la v. a.* ξ, *le p-quantile de* ξ_n *converge vers le p-quantile de* ξ.

Pour la démonstration de ces théorèmes on utilise les lemmes suivants.

LEMME 1. — *Soient* ξ, η *deux v. a. arbitrairement dépendantes et c une constante.*

a. $\xi \leqq \eta$ implique $r\xi \leqq r\eta$.

b. Soit $f(x)$ une fonction réelle d'une variable réelle. Si elle est non décroissante on a la relation

$$r[f(\xi); p] = f[r(\xi; p)], \tag{5}$$

si elle est non croissante on a la relation

$$r[f(\xi); q] = f[r(\xi; p)]. \tag{6}$$

c. Pour tout ξ, η il y a les relations

$$r\xi + \inf \eta \leqq r(\xi + \eta) \leqq r\xi + \sup \eta, \tag{7}$$

$$(r\xi) \inf \eta \leqq r(\xi\eta) \leqq (r\xi) \sup \eta \qquad (\xi \geqq 0, \eta \geqq 0). \tag{8}$$

Conséquences. — 1° $r(\xi + c) = r\xi + c$; 2° $r(c\xi; p) = cr(\xi; p)\ (c > 0)$; 3° $r(c\xi; p) = cr(\xi; q)\ (c < 0)$; 4° $r(\xi; p) + r(-\xi; q) = 0$; 5° $r(\xi; p) r[(1/\xi); q] = 1$; 6° $r\xi \leqq r(\xi + \eta)\ (\eta \geqq 0)$; 7° $r(\xi + \eta) \leqq r\xi (\eta \leqq 0)$; 8° $r\xi \leqq r(\xi\eta)\ (\eta \geqq 1)$; 9° $r(\xi\eta) \leqq r\xi (\eta \leqq 1)$.

LEMME 2.

$$p^{-\frac{1}{2}} \sqrt{D\xi} \leqq r(\xi; p) - M\xi \leqq q^{-\frac{1}{2}} \sqrt{D\xi}. \tag{9}$$

Conséquence.

$$-2p^{-\frac{1}{2}} \sqrt{D\xi} \leqq r(\xi; p) - r(\xi; q) \leqq 2q^{-\frac{1}{2}} \sqrt{D\xi}. \tag{10}$$

LEMME 3. — *Pour toute v. a. réelle et pour tout nombre réel a, l'inégalité* $P\{\xi \leqq a\} \geqq p$ *implique* $r(\xi; p) \leqq a$ *et l'inégalité* $P\{\xi \geqq a\} \geqq q$ *implique* $r(\xi; p) \geqq a$.

Si $p = q = 1/2$ on obtient pour la médiane $m\xi$ les résultats considérés. Dans le théorème 1 au lieu de (2) on peut utiliser l'inégalité

$$\left| m\left(\sum_{i=1}^{n} \xi_i\right) - \sum_{i=1}^{n} m\xi_i \right| \leqq S_n^{(\alpha)} \left[\sum_{i=1}^{n} D\xi_i\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{11}$$

avec

$$S_n^{(1)} = 2(1 + \sqrt{2})(n-1)^{\frac{3}{2}}; \qquad S_n^{(2)} = 2(1 + \sqrt{2})\gamma^{\frac{1}{2}}(n-1)(\alpha^{(n-1)})^{-\frac{1}{2}},$$

$$S_n^{(3)} = 2(1 + \sqrt{2})\gamma^{\frac{1}{2}}\rho^{-\frac{1}{2}}(n-1); \qquad S_n^{(4)} = 3\sqrt{2}(n-1).$$

Dans le lemme 1 au lieu de l'énoncé *b.* on peut considérer le suivant :

b'. Si $f(x)$ est une fonction réelle monotone d'une variable réelle, il y a la relation

$$m[f(\xi)] = f[m\xi]. \tag{12}$$

Dans les conséquences du lemme 1 au lieu des énoncés 2° et 3° on peut considérer le suivant :

(2') $m(c\xi) = c.m\xi$ pour toute constante réelle c,

et au lieu des énoncés 4° et 5° on peut considérer le suivant :

(4') $m\xi + m(-\xi) = 0$, $m\xi.m(1/\xi) = 1$.

Les démonstrations seront données dans une autre publication; elles utilisent les résultats obtenus dans [(1) à (5)].

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) M. ROSENBLATT-ROTH, *Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und angewandte Gebiete*, 1, 1963, p. 433-445.

(2) M. ROSENBLATT-ROTH, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5499.

(3) M. ROSENBLATT-ROTH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3628.

(4) M. ROSENBLATT-ROTH, *Ann. Math. Stat.*, 35, n° 2, 1964, p. 566-575.

(5) M. ROSENBLATT-ROTH, *Doklady Akad. Nauk U. R. S. S.*, 156, n° 2, 1964, p. 261-263.

(6) E. DYNKINE, *Ukraïn. Mat. J.*, 6, 1954, p. 21-27.

(7) R. DOBROUCHINE, *Teorya Veroyatn.*, 1, 1956, n° 1, p. 72-89 et n° 4, p. 365-425.

(Faculté de Mathématique et Mécanique de l'Université de Bucarest,

adresse de l'auteur :
rue Sfînta Vineri 7, Bucarest, Roumanie.)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Une propriété du lemme de Neyman et Pearson.* Note (*) de M. Y. **Ramakrishna Sarma**, transmise par M. Paul Lévy.

D. Basu [1] a montré que le lemme de Neyman et Pearson fournit un test consistant pour tester une hypothèse simple contre une alternative simple lorsque les variables aléatoires considérées sont indépendantes et ont même distribution. S. Kakutani [2] a donné la condition pour l'orthogonalité de deux distributions-produits sur un espace d'observations infini, en termes de distances entre les distributions correspondantes dans les espaces d'observations finis. La présente Note vise à donner les conditions pour l'existence de procédures de test consistantes en utilisant ces concepts pour des distributions arbitraires, et montre que le lemme de Neyman et Pearson fournit des tests consistants.

Si P et Q sont deux mesures de probabilité sur un espace de suites infinies d'observations, Kakutani a proposé de définir $P \perp Q$ s'il existe deux ensembles disjoints A et B tels que $P(A) = Q(B) = 1$. Il a relié la propriété d'orthogonalité à une fonction $\rho(P, Q) = \int \sqrt{pq}\, d\mu$, où p et q sont les densités par rapport à μ, de P et Q respectivement. Considérons alors la distance introduite par Rao [3] définie comme suit. Soit $(E, \overline{E})$ une décomposition mesurable de l'espace des observations $\mathfrak{X}$ telle que

$$E \cup \overline{E} = \mathfrak{X} \quad \text{et} \quad P(E) = Q(\overline{E}) = \alpha_E(P, Q).$$

Soit $\alpha(P, Q) = \inf_{E \in \mathcal{B}} \alpha_E(P, Q)$. Alors la distance entre P et Q est définie comme $d(P, Q) = 1 - \alpha(P, Q)$; $d(P, Q)$ définit une distance dans l'espace de toutes les distributions sur $(\mathfrak{X}, \mathcal{B})$. Les propriétés de $d(P, Q)$ peuvent être énumérées comme suit :

1° $d(P, Q) = d(Q, P)$;

2° $1/2 \leq d(P, Q) \leq 1$;
$d(P, Q) = 1/2$ si $P \equiv Q$ et $d(P, Q) = 1$ si $P \perp Q$;

3° $d(P, Q)$ satisfait l'inégalité triangulaire.

Il a été démontré par Welch (1939) que si p et q sont les fonctions de densité de P et Q par rapport à une mesure μ σ-finie, la décomposition de $\mathfrak{X}$ définie par $(A, \overline{A})$, où

$$A = \{x : q(x)/p(x) \geq k\},$$

où k est choisi de telle sorte que $P(A) = Q(\overline{A})$, est telle que

$$\alpha(P, Q) = P(A) = Q(\overline{A}).$$

De plus, la propriété suivante de $\alpha(P, Q)$ peut être observée :

LEMME. — *Si* $(\mathcal{X}, \mathcal{B})$ *est un espace mesurable,* P *et* Q *deux mesures de probabilité sur* $\mathcal{B}$ *et si* $\mathcal{S}$ *est une sous-σ-algèbre de* $\mathcal{B}$, *alors*

$$\alpha(P, Q) \leqq \alpha(P_{\mathcal{S}} Q_{\mathcal{S}}),$$

où $P_{\mathcal{S}}$ *et* $Q_{\mathcal{S}}$ *sont les mesures induites sur* $\mathcal{S}$.

Démonstration. — Nous avons

$$\alpha(P_{\mathcal{S}}, Q_{\mathcal{S}}) = \inf_{E \in \mathcal{S}} \alpha_E(P_{\mathcal{S}}, Q_{\mathcal{S}}) \geqq \inf_{E \in \mathcal{B}} \alpha_E(P, Q),$$

ce qui établit le lemme énoncé. En particulier, si $P^{(n)}$ et $Q^{(n)}$ sont deux suites de mesures dans les espaces de dimension finie, avec des extensions uniques P et Q, nous avons

$$\alpha(P^{(n)}, Q^{(n)}) \geqq \alpha(P^{(n+1)}, Q^{(n+1)}) \geqq \ldots \geqq \alpha(P, Q)$$

et, par conséquent,

$$d_n \leqq d_{n+1} \leqq \ldots,$$

où $d_n = d(P^{(n)} Q^{(n)})$ est une suite croissante.

THÉORÈME. — *Les trois propositions suivantes sont équivalentes :*

(1) $d_n \uparrow 1$;

(2) *Il existe un test consistant de* P *contre* Q;

(3) $P \perp Q$.

Démonstration. — (1) ⇒ (2). Dans tout espace de dimension finie nous savons que

$$\alpha^{(n)} = \alpha(P^{(n)}, Q^{(n)}) = P^{(n)}(A_n) = Q^{(n)}(\overline{A}_n),$$

où

$$A_n = \left\{ x_1, \ldots, x_n \,\middle|\, \frac{q(x_1, \ldots, x_n)}{p(x_2, \ldots, x_n)} \geqq k_n \right\},$$

où k_n est choisi de telle sorte que $P^{(n)}(A_n) = Q^{(n)}(\overline{A}_n)$.

Définissons alors :

$$\varphi_n(x_1, \ldots, x_n) = 1 \quad \text{si } x_2, \ldots, x_n \in A_n$$
$$= 0 \quad \text{ailleurs,}$$

alors

$$E_P(\varphi_n) = E_Q(1 - \varphi_n) = \alpha^{(n)}, \qquad \text{mais} \quad d_n = 1 - \alpha^{(n)};$$

$d_n \uparrow 1$ entraîne $\alpha_n \downarrow 0$ et, par conséquent, φ_n est un test consistant.

Pour montrer que (2) ⇒ (3), soit φ_n un test consistant de P contre Q, alors $E_P \varphi_n \downarrow 0$ et $E_Q \varphi_n \uparrow 1$.

Choisissons une sous-suite φ_{n_k} telle que

$$E_P \varphi_{n_k} \leqq \varepsilon_k \qquad \text{et} \qquad E_Q \varphi_{n_k} < 1 - \varepsilon_k,$$

où $\{\varepsilon_k\}$ est une suite de nombres positifs tels que

$$\sum_1^\infty \varepsilon_k < \infty.$$

Posons encore $\varphi = \limsup_{k \to \infty} \varphi_{n_k}$; alors

$$\begin{aligned} E_P \varphi &= \lim_{j \to \infty} E_P (\sup_{k \geq j} \varphi_{n_k}) \\ &\leq \lim_{j \to \infty} \sum_{k \geq j} E_P \varphi_{n_k} = 0. \end{aligned}$$

Puisque $0 \leq \varphi \leq 1$, il en résulte que $P(\varphi = 0) = 1$ et, de même $Q(\varphi = 0) = 0$, de sorte que $P \perp Q$ [démonstration due à Kraft ([4])].

Pour montrer que (3) $\Rightarrow$ (1), nous avons

$$\alpha^{(n)} = p^{(n)}(A_n) = \int_{A_n} p^{(n)} d\mu = \int_{\overline{A}_n} q^{(n)} d\mu = Q^{(n)}(\overline{A}_n),$$

où

$$p^{(n)} = E_\mu (p \mid \mathcal{B}^{(n)}) \qquad \text{et} \qquad q^{(n)} = E_\mu (q \mid \mathcal{B}^{(n)}).$$

Puisque $P^{(n)}(A_n) \downarrow 0$, nous obtenons $\alpha^{(n)} \downarrow 0$ et, par conséquent, $d_n \uparrow 1$; ceci établit l'équivalence des trois propositions.

Corollaire. — *Chaque fois qu'il existe un test consistant de* P *contre* Q, *le lemme de Neyman et Pearson fournit le test consistant le plus puissant.*

Des résultats précédents on peut déduire que si $\{x_n\}$ est un processus ergodique strictement stationnaire avec les distributions limites P sous l'hypothèse H_0 et Q sous l'hypothèse H_1, un test consistant de l'hypothèse H_0 contre H_1 est fourni par le lemme de Neyman et Pearson.

Nous avons $\alpha_{n+1} = P(A_{n+1}) = Q(\overline{A}_{n+1})$, où

$$A_{n+1} = \left\{ x : \frac{q(x_0, \ldots, x_n)}{p(x_0, \ldots, x_n)} \geq \lambda_{n+1} \right\};$$

or, $q(x_0, \ldots, x_n)/p(x_0, \ldots, x_n) \to 0$ presque sûrement (P) pourvu que P ne soit pas absolument continu par rapport à Q ([6]).

Donc $\lambda_{n+1} \to 0$ quand $n \to \infty$. Or,

$$\begin{aligned} Q(A_{n+1}) &= Q\left\{ \frac{q(x_0, \ldots, x_n)}{p(x_0, \ldots, x_n)} \geq \lambda_{n+1} \right\} \\ &= Q\left\{ \frac{p(x_0, \ldots, x_n)}{q(x_0, \ldots, x_n)} \leq \frac{1}{\lambda_{n+1}} \right\} \uparrow 1. \end{aligned}$$

D'où le résultat.

En particulier, le lemme de Neyman et Pearson fournit un test consistant pour une chaîne de Markov ou sous certaines conditions pour un processus de Markov de paramètre continu.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) D. Basu, *A note on consistency of N.P. Lemma*, Sankhyà, 1952.
([2]) S. Kakutani, *On the equivalence of infinite product measures* (*Ann. Math.*, 1948).
([3]) C. R. Rao, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society Transactions*, 1948.
([4]) C. Kraft, *Consistency of statistical procedures*, University of California, Publ. Stat., 2, 1955.
([5]) B. P. Adhikari et D. D. Joshi, *Distance, discrimination et résumé exhaustif*, Publ. Inst. Stat. univ. Paris, 5, 1956.
([6]) L. Brieman, *An elementary theorem concerning stationary ergodic process*, *Ann. Math. Stat.*, 29, 1958.

(*Institut de Statistique,*
9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement en tube d'un mélange de liquide et de gaz en régime annulaire dispersé : Mesure du débit de liquide en film à la paroi.* Note (*) de MM. **Jean Huyghe** et **Truong Quang Minh**, transmise par M. Louis Néel.

La connaissance du débit de liquide s'écoulant en film à la paroi, en écoulement diphasé par film liquide et brouillard (dit « annulaire dispersé »), est d'une importance primordiale pour tout ce qui concerne l'interprétation des résultats de perte de pression et de transfert de chaleur dans ce type d'écoulement [(1), (2)]. On propose dans cette Note un procédé de mesure du débit en film et on en donne les résultats bruts.

Le principe de l'appareillage utilisé est de pratiquer une fente périphérique de largeur réglable dans la paroi du tube, de façon à capter le liquide qui s'écoule en film le long de cette paroi. Le capteur de film est constitué d'une ouverture de forme conique de demi-angle au sommet 7° pratiquée dans la paroi du tube d'essai. La largeur de cette fente, y, est réglable. Le liquide capté est évacué dans une chambre et s'écoule ensuite vers des récipients de récupération. On peut faire varier la différence de pression ΔP entre l'intérieur du tube et la chambre par introduction dans celle-ci d'une contre-pression réglable d'air comprimé.

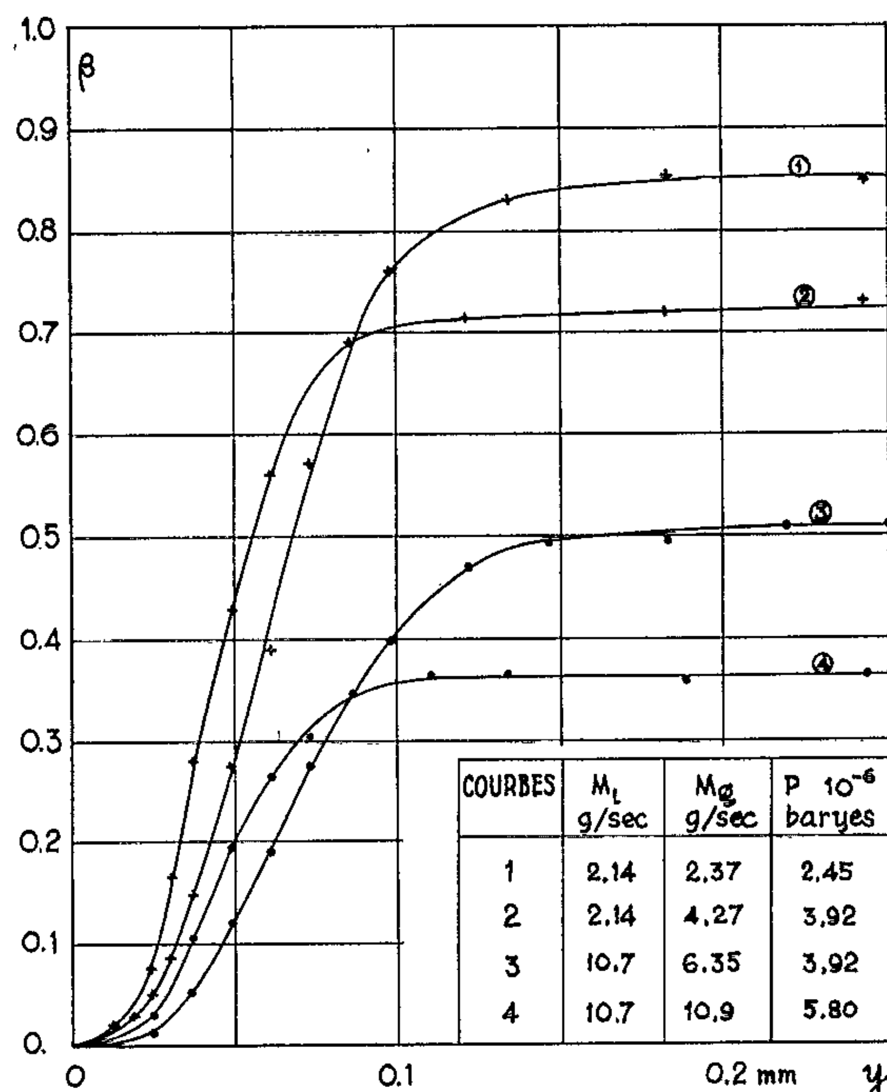
Essais préliminaires. — Le diamètre D du tube étant donné et les caractéristiques de l'écoulement étant déterminées par les débits massiques de gaz M_g et de liquide M_l ainsi que par la pression P dans le tube, le débit liquide récupéré dans la chambre est fonction de l'ouverture de la fente y et de la différence de pression ΔP.

On recherche les conditions auxquelles doivent satisfaire y et ΔP pour que le débit liquide qu'on récupère soit effectivement le débit en film. Soit β le rapport du débit liquide capté au débit liquide injecté :

— On fait varier y de zéro à sa valeur maximale pour différents écoulements. On a représenté, sur la figure 1, une série de courbes donnant β en fonction de y pour des essais effectués en laissant la différence de pression ΔP s'établir d'elle-même (contre-pression nulle). Ce graphique montre que β atteint un palier pour les valeurs suffisamment grandes de y. On peut penser que tout le liquide en film est alors capté.

— Pour un écoulement et une valeur de y donnés, on fait varier ΔP de sa valeur maximale (contre-pression nulle) à zéro par action sur la contre-pression. On a représenté, sur la figure 2, une série de courbes donnant β en fonction de ΔP pour un écoulement donné et différentes valeurs de y. Ce graphique montre que pour les grandes valeurs de y, *le débit liquide capté devient indépendant de* ΔP *et de* y. Les points extrêmes P

de ces courbes correspondent à une contre-pression nulle. Ce sont justement les conditions dans lesquelles ont été établies les courbes de la figure 1. On peut donc affirmer que les valeurs de β correspondant aux paliers de la figure 1, mesurées dans les conditions expérimentales des points P de la figure 2 (indépendance de y et de ΔP), représentent effectivement les rapports cherchés du débit liquide en film au débit liquide total. On opérera donc dorénavant, pour les mesures systématiques du débit en film, dans les conditions correspondant aux points P de la figure 2, c'est-à-dire avec de grandes valeurs de y et sans contre-pression.



COURBES	M_l g/sec	M_g g/sec	P 10^{-6} baryes
1	2.14	2.37	2.45
2	2.14	4.27	3.92
3	10.7	6.35	3.92
4	10.7	10.9	5.80

Fig. 1. — Représentation de β en fonction de la largeur de la fente.

On a vérifié que, dans ces conditions, la somme des débits de liquide mesurés dans le brouillard et dans le film était bien égale à 2 % près, au débit liquide total injecté. On a vérifié, d'autre part, la bonne reproductibilité de mesures effectuées dans les mêmes conditions d'écoulement. Cette reproductibilité est assurée à $\pm$ 2 % près.

Soit β_0 le rapport du débit en film mesuré au débit liquide injecté : $\beta_0 = M_f/M_l$. Pour que les mesures de β_0 soient utilisables, il faut être certain que l'écoulement est bien établi à l'abscisse du tube où se trouve le capteur. On a donc effectué des mesures de β_0, dans les mêmes conditions d'écoulement, aux distances 80 D et 300 D de l'entrée. On a constaté que les valeurs de β_0 étaient les mêmes, à la dispersion expérimentale près. On peut donc affirmer que, à une distance de l'entrée égale à 80 D, le régime est bien établi. Les essais systématiques ultérieurs seront effectués à cette distance de l'entrée.

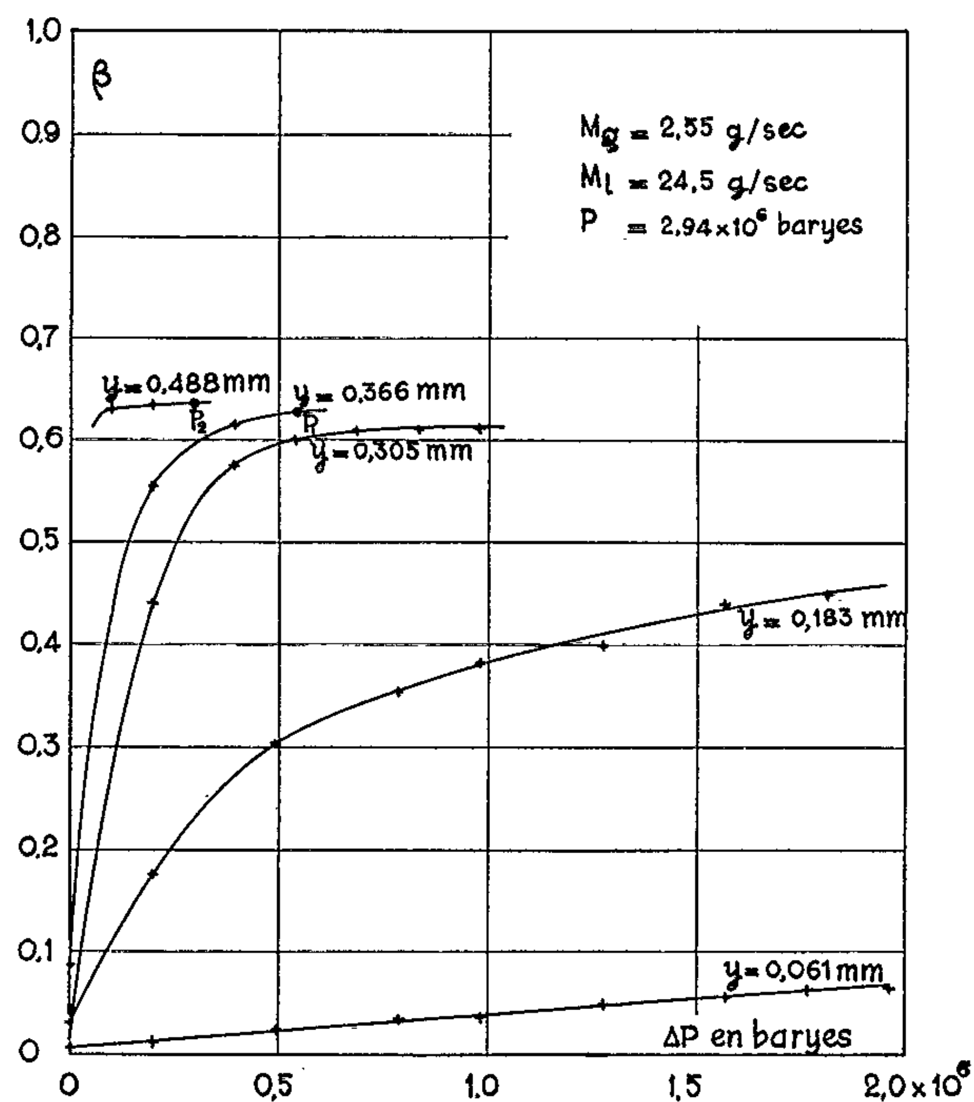
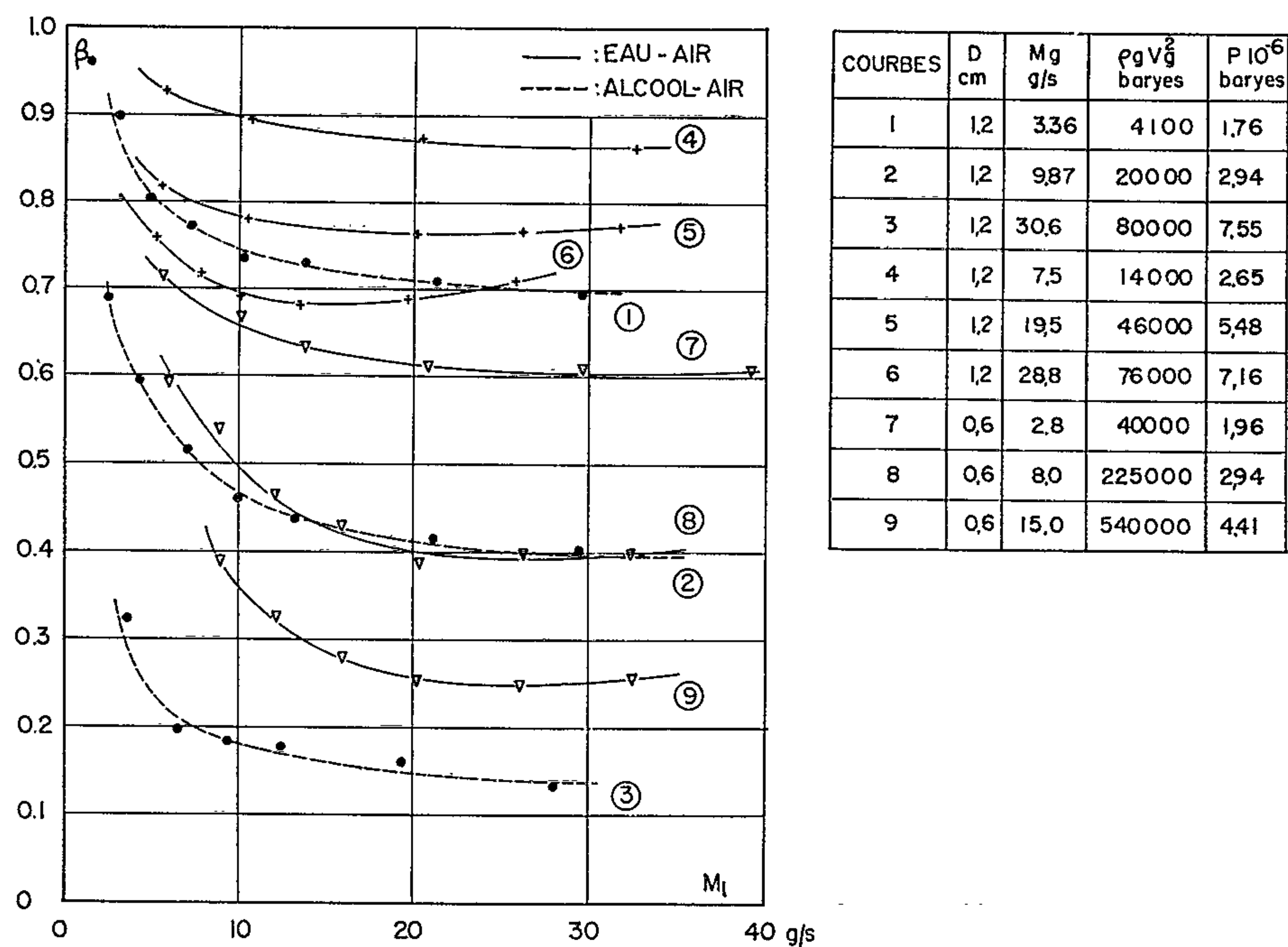


Fig. 2. — Représentation de β en fonction de la différence de pression Δ P.

Essais systématiques. — L'objectif qu'on se fixe est d'étudier l'influence des paramètres de l'écoulement à l'entrée, du diamètre du tube et des propriétés physiques des constituants sur β_0. Des essais ont été effectués avec deux diamètres différents (6 et 12 mm), avec deux liquides différents (eau et alcool éthylique) et avec le même gaz (air).



COURBES	D cm	Mg g/s	$\rho_g V_g^2$ baryes	P 10⁶ baryes
1	1,2	3,36	4100	1,76
2	1,2	9,87	20000	2,94
3	1,2	30,6	80000	7,55
4	1,2	7,5	14000	2,65
5	1,2	19,5	46000	5,48
6	1,2	28,8	76000	7,16
7	0,6	2,8	40000	1,96
8	0,6	8,0	225000	2,94
9	0,6	15,0	540000	4,41

Fig. 3. — Résultats.

Le domaine exploré est le suivant :

M_l a varié de 3 à 40 g/s;

P a varié de $1,5.10^6$ à 7.10^6 baryes;

M_g a varié de 3 à 15 et 30 g/s;

ce qui correspond à un domaine de variation du nombre de Reynolds du gaz de 20 000 à 175 000.

Les essais ont été effectués à la température ordinaire.

On a constaté que les grandeurs ayant la plus forte influence sur β_0 étaient le débit liquide injecté M_l et l'énergie cinétique volumique du gaz $\rho_g V_g^2/2$ calculée d'après la vitesse apparente du gaz : β_0 est d'autant plus petit que l'énergie cinétique du gaz est plus grande. Ce résultat est logique; il paraît normal en effet que le débit de liquide arraché au film par le gaz soit fonction de l'énergie cinétique volumique de ce gaz et varie dans le même sens qu'elle. En conséquence, les essais ont été effectués, par commodité expérimentale, à débit liquide variable pour différentes valeurs fixées de l'énergie cinétique volumique du gaz. Les résultats bruts de mesure sont représentés sur la figure 3, groupant les essais effectués en tubes de diamètres 6 et 12 mm, le liquide étant l'eau ou l'alcool. L'écart qu'on peut trouver entre les essais en eau et les essais en alcool provient de la différence des propriétés physiques. La recherche d'une relation entre β_0, les paramètres d'entrée de l'écoulement et les propriétés physiques des constituants fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) J. Huyghe et H. Mondin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 395.

(2) J. Huyghe et H. Mondin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 615.

(*Service des Transferts thermiques du Centre d'Études Nucléaires*, B. P. 269, *Grenoble*.)

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Calcul d'un correcteur pour la prédiction, en présence de bruit, d'une trajectoire rectiligne susceptible d'évolution* Note (*) de MM. **Etienne Deffontaines** et **Norbert Segard**, transmise par M. Maurice Ponte.

On corrige la position prédite d'une fraction de l'écart qu'elle a avec la mesure effectuée. Dans les correcteurs classiques, les facteurs correctifs sont, soit constants, soit fonction uniquement du nombre de mesures. Cette Note propose deux méthodes pour trouver des facteurs correctifs autoadaptés à la valeur de l'écart mesuré, tenant ainsi compte des possibilités d'évolution.

Pour prédire une trajectoire à données échantillonnées en présence de bruit, on utilise le plus souvent un correcteur de la forme :

$$X_{c,n} = X_{p,n-1} + \alpha_n (X_n - X_{p,n-1}), \tag{1}$$

$$X'_{c,n} = X'_{c,n-1} + \frac{\beta_n}{T_n} (X_n - X_{p,n-1}), \tag{2}$$

$$X_{p,n} = X_{c,n} + T_{n+1} X'_{c,n}, \tag{3}$$

formules dans lesquelles X_n représente la $n^{\text{ième}}$ mesure; $X_{c,n}$ et $X'_{c,n}$, la position et la vitesse estimées; $X_{p,n}$, la position prédite pour l'instant t_{n+1}; T_n, le temps entre la $n-1^{\text{ième}}$ mesure et la $n^{\text{ième}}$ mesure.

Cette forme est bien adaptée lorsque la vitesse demeure constante pendant des durées assez importantes. Lorsque le mobile se déplace dans un plan, il faut projeter ces équations sur deux axes selon lesquels les bruits ne sont pas corrélés. Le calcul de α_n et β_n se fait à chaque nouvelle mesure en minimisant $E(X_{c,n} - X_{r,n})^2$ et $E(X'_{c,n} - X'_{r,n})^2$; $X_{r,n}$ et $X'_{r,n}$ représentent la position et la vitesse réelles à l'instant t_n. Ce calcul peut se faire *a priori* lorsque le mouvement est rectiligne uniforme [(1), (2)]. Nous nous proposons de corriger les valeurs ainsi trouvées de α_n et β_n en tenant compte de la probabilité d'avoir eu une évolution (3). Nous appellerons H la probabilité d'avoir eu une trajectoire rectiligne pendant l'intervalle de temps T_n lorsque l'écart a été mesuré et $1 - H$ la probabilité de l'éventualité contraire. $E(X_{c,n} - X_{r,n})^2$ et $E(X'_{c,n} - X'_{r,n})^2$ se composent alors de deux termes correspondant, l'un à la trajectoire rectiligne et l'autre à la présence d'une évolution.

Nous désignerons par σ_n l'e. m. q. sur la mesure X_n et poserons :

$$\sigma_n^2 R_n = E(X_{c,n} - X_{r,n})^2, \qquad \sigma_n^2 G_n = E(X'_{c,n} - X'_{r,n})^2,$$
$$\sigma_n^2 C_n = E(X_{c,n} - X_{r,n})(X'_{c,n} - X'_{r,n}),$$
$$\sigma_n^2 F_{n+1} = E(X_{p,n} - X_{r,n} - T_n X'_{r,n})^2.$$

La valeur de F_{n+1} est déterminée en supposant qu'il n'y aura pas d'évolution de t_n à t_{n+1}; pour déterminer la zone des positions possibles à l'instant t_{n+1}, il faudra majorer l'aire de bruit ainsi obtenue de l'aire d'évolution.

Nous supposerons le bruit sur X_n stationnaire mais les résultats trouvés se généraliseraient facilement au cas du bruit non stationnaire lorsqu'on connaît le rapport des σ_n successifs.

1. Évaluation des termes $R_{1,n}$, $G_{1,n}$, $C_{1,n}$ correspondant a la trajectoire rectiligne. — En remarquant que le bruit sur la mesure X_n est indépendant du bruit sur les mesures précédentes, on trouve :

— en élevant au carré les relations (1), (2) puis (3) :

$$R_{1,n} = (1-\alpha_n)^2 F_n + \alpha_n^2,$$
$$G_{1,n} = G_{n-1} + \left(\frac{\beta_n}{T_n}\right)^2 (1+F_n) - 2\left(\frac{\beta_n}{T_n}\right)(C_{n-1} + T_n G_{n-1}),$$
$$F_{n+1} = R_n + T_{n+1}^2 G_n + 2T_{n+1} C_n;$$

— en effectuant le produit des relations (1) et (2) :

$$C_{1,n} = (1-\alpha_n)(C_{n-1} + T_n G_{n-1}) + \frac{\alpha_n \beta_n}{T_n} - (1-\alpha_n)\left(\frac{\beta_n}{T_n}\right) F_n.$$

2. Évaluation des termes $R_{2,n}$, $G_{2,n}$, $C_{2,n}$ correspondant a la présence d'évolution. — Nous pouvons envisager deux méthodes différentes :

1° *La mesure effectuée est le seul renseignement valable que nous gardons sur la position réelle.*

La mesure X_n étant effectuée, la probabilité d'avoir la position réelle comprise entre $X_{r,n}$ et $X_{r,n} + dX_{r,n}$ est :

$$\left(\frac{1}{\sigma_n\sqrt{2\pi}}\right) \exp - \frac{(X_n - X_{r,n})^2}{2\sigma_n^2} dX_{r,n}.$$

La vitesse la plus probable est $(X_n - X_{c,n-1})/T_n$, et l'e. m. q. sur cette valeur est $\sigma_n(1+R_{n-1})^{1/2}$. Nous déterminons alors :

$$R_{2,n} = (1-\alpha_n)^2 \frac{(X_n - X_{p,n-1})^2}{\sigma_n^2} + 1,$$
$$G_{2,n} = \left[\frac{(1-\beta_n)}{T_n}\right]^2 \left[\frac{(X_n - X_{p,n-1})}{\sigma_n}\right]^2 + \frac{[1+R_{n-1}]}{T_n^2},$$
$$C_{2,n} = \left[\frac{(1-\alpha_n)(1-\beta_n)}{T_n}\right] \left[\frac{(X_n - X_{p,n-1})}{\sigma_n}\right]^2 + \frac{1}{T_n}.$$

2° *La meilleure estimation de la position et de la vitesse réelles est obtenue à partir de la connaissance de $X_{c,n-1}$ et $X'_{c,n-1}$ et de l'évaluation des variations x et w, dues à l'évolution de l'abscisse et de la vitesse.*

Ce cas pourra se produire lorsque la connaissance de $X_{c,n-1}$ et $X'_{c,n-1}$ est assez précise (trajectoire sans évolution depuis un temps assez long) et lorsque l'estimation de x et w à partir de l'écart mesuré sera bonne (nous n'avons pas évalué la précision qu'on peut obtenir sur x et w pour lesquels nous n'avons pas effectué de calcul détaillé). Nous pouvons alors écrire :

$$X_{r,n} = X_{r,n-1} + T_n X'_{r,n-1} + x; \qquad X'_{r,n} = X'_{r,n-1} + w,$$

Nous poserons

$$E(x) = \lambda(X_n - X_{p,n-1}) \qquad \text{et} \qquad E(w) = \frac{\mu(X_n - X_{p,n-1})}{T_n}.$$

Dans ce cas :

$$E(X_{c,n} - X_{r,n})^2 = E[\alpha_n(X_n - X_{p,n-1}) + X_{c,n-1} - X_{r,n-1} + T_n(X'_{c,n-1} - X'_{r,n-1}) - x]^2.$$

Et en remarquant que x n'est pas corrélé avec les position et vitesse à l'instant t_{n-1}, on trouve

$$R_{2,n} = \alpha_n^2(X_n - X_{p,n-1})^2 + F_n\sigma_n^2 + \frac{E(x)^2}{\sigma_n^2} - 2\alpha_n\lambda(X_n - X_{p,n-1})^2,$$

de même :

$$E(X'_{c,n} - X'_{r,n})^2 = E(X'_{c,n} - X'_{r,n-1})^2 + E(w)^2 - 2E[w(X'_{c,n} - X'_{r,n-1})];$$

nous pouvons remplacer $X'_{c,n}$ par son expression donnée dans la relation (2), considérer $X'_{r,n-1}$ comme une variable aléatoire gaussienne d'e. m. q. $\sigma_n(G_{n-1})^{1/2}$ et remarquer que w est indépendant de $X'_{c,n-1} - X'_{r,n-1}$. Nous trouvons

$$G_{2,n} = \left[\left(\frac{\beta_n}{T_n}\right)^2 - \frac{\mu\beta_n}{T_n}\right]\left[\frac{(X_n - X_{p,n-1})}{\sigma_n}\right]^2 + \frac{E(w)^2}{\sigma_n^2} + G_{n-1}.$$

Et de la même manière :

$$C_{2,n} = \left(\frac{\alpha_n\beta_n}{T_n} - \frac{\alpha_n\mu + \beta_n\lambda}{T_n}\right)\left[\frac{(X_n - X_{p,n-1})}{\sigma_n}\right]^2 + C_{n-1} + T_n G_{n-1} + \frac{E(xw)}{\sigma_n^2}.$$

3. Calcul de $\alpha_{n,\mathrm{opt}}$ et $\beta_{n,\mathrm{opt}}$. — Les expressions globales de R_n, G_n et C_n sont données par :

$$R_n = HR_{1,n} + (1 - H)R_{2,n}, \qquad G_n = HG_{1,n} + (1 - H)G_{2,n}, \qquad C_n = HC_{1,n} + (1 - H)C_{2,n}.$$

Les valeurs de $\alpha_{n,\mathrm{opt}}$ et $\beta_{n,\mathrm{opt}}$ correspondent au minimum de R_n et G_n donc à $\partial R_n/\partial\alpha_n = \partial G_n/\partial\beta_n = 0$. On peut vérifier aisément que ces valeurs minimisent également C_n. Dans les résultats qui suivent, nous posons :

$$\left[\frac{(1 - H)}{H}\right]\left[\frac{(X_n - X_{p,n-1})}{\sigma_n}\right]^2 = B.$$

1° *Dans le cas où l'on considère que* X_n *est le meilleur renseignement sur* $X_{r,n}$ *dans le cas d'une évolution,*

$$\alpha_{n,\mathrm{opt}} = \frac{(F_n + B)}{(1 + F_n + B)}, \qquad R_n = H\alpha_{n,\mathrm{opt}} + 1 - H$$

$$\frac{\beta_{n,\mathrm{opt}}}{T_n} = \frac{C_{n-1} + T_n G_{n-1} + \dfrac{B}{T_n}}{(1 + F_n + B)},$$

$$G_n = \frac{H\left[G_{n-1} + R_{n-1}G_{n-1} + C_{n-1}^2 + \dfrac{B(1 + R_{n-1})}{T_n^2}\right]}{(1 + F_n + B)} + \frac{(1 - H)(1 + R_{n-1})}{T_n^2},$$

$$C_n = \frac{H\beta_{n,\mathrm{opt}}}{T_n} + \frac{(1 - H)}{T_n}.$$

2° *Dans le cas où l'on calcule* $E(x)$ *et* $E(w)$

$$\alpha_{n,\text{opt}} = \frac{(F_n + \lambda B)}{(1 + F_n + B)}; \qquad \frac{\beta_{n,\text{opt}}}{T_n} = \frac{C_{n-1} + T_n G_{n-1} + \dfrac{\mu B}{T_n}}{(1 + F_n + B)};$$

$$R_n = F_n - \frac{H(F_n + \lambda B)^2}{(1 + F_n + B)} + \frac{(1 - H)\,E(x)^2}{\sigma_n^2};$$

$$G_n = G_{n-1} - \frac{H\left(C_{n-1} + T_n G_{n-1} + \dfrac{\mu B}{T_n}\right)^2}{(1 + F_n + B)} + \frac{(1 - H)\,E(w)^2}{\sigma_n^2};$$

$$C_n = C_{n-1} + T_n G_{n-1} - H\,\alpha_{n,\text{opt}}\,\beta_{n,\text{opt}}\frac{(1 + F_n + B)}{T_n} + \frac{(1 - H)\,E(xw)}{\sigma_n^2}.$$

3° *Initialisation des coefficients.* — Lorsqu'il n'y a que deux mesures effectuées, il est impossible de faire le calcul de H; nous considérerons donc que la vitesse a été constante pendant tout l'intervalle et nous devrons donc prendre $\alpha_1 = 1$ et $\beta_1 = 1$. Pour les mesures suivantes, nous pouvons calculer H, et les formules établies permettent de calculer les coefficients du correcteur.

CONCLUSION. — Nous avons calculé plusieurs valeurs de μ; il semble que cette quantité ainsi que λ, soit toujours plus petite que 1; cela revient à dire que, dans l'écart mesuré, il y en a toujours une certaine fraction due au bruit. Nous voyons alors que les coefficients α_n et β_n seront toujours plus petits dans la seconde méthode que dans la première. Les résultats d'études expérimentales permettraient de déterminer les efficacités respectives des deux méthodes; toutefois, les calculs étant considérablement augmentés dans la seconde [à cause de la détermination de $E(x)$, $E(w)$, $E(x)^2$, $E(w)^2$ et $E(xw)$] celle-ci ne serait intéressante que si elle apportait une amélioration très sensible.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J.-P. GOUYET, *Ann. Radioélectr.*, 17, n° 67, janvier 1962, p. 30-38.
(2) N. LEVINE, *The Bell System Technical J.*, May 1961, p. 821-840.
(3) E. DEFFONTAINES et N. SÉGARD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2120.

(*Institut Supérieur Électronique,*
3, *rue François-Baës, Lille, Nord.*)

MÉCANIQUE DES ROCHES. — *Rupture des matériaux feuilletés.* Note (*) de MM. **Guy More** et **Pierre-Marcel Sirieys**, présentée par M. Albert Caquot.

Les matériaux feuilletés présentent le caractère d'anisotropie discontinue : les plans de clivage peuvent être passifs (rupture isotrope) ou actifs (rupture anisotrope) selon leur inclinaison par rapport au tenseur des efforts. Le coefficient d'anisotropie et les paramètres du clivage (cisaillement) dépendent de la nature du liant interfacial.

Un modèle représentant un matériau à plans de clivage (tel que les roches schisteuses) a été constitué à l'aide de briques sciées puis recollées selon des lits parallèles avec une mince couche de mortier de ciment, et soumis à des compressions monoaxiales sous des orientations variables par rapport à la stratification.

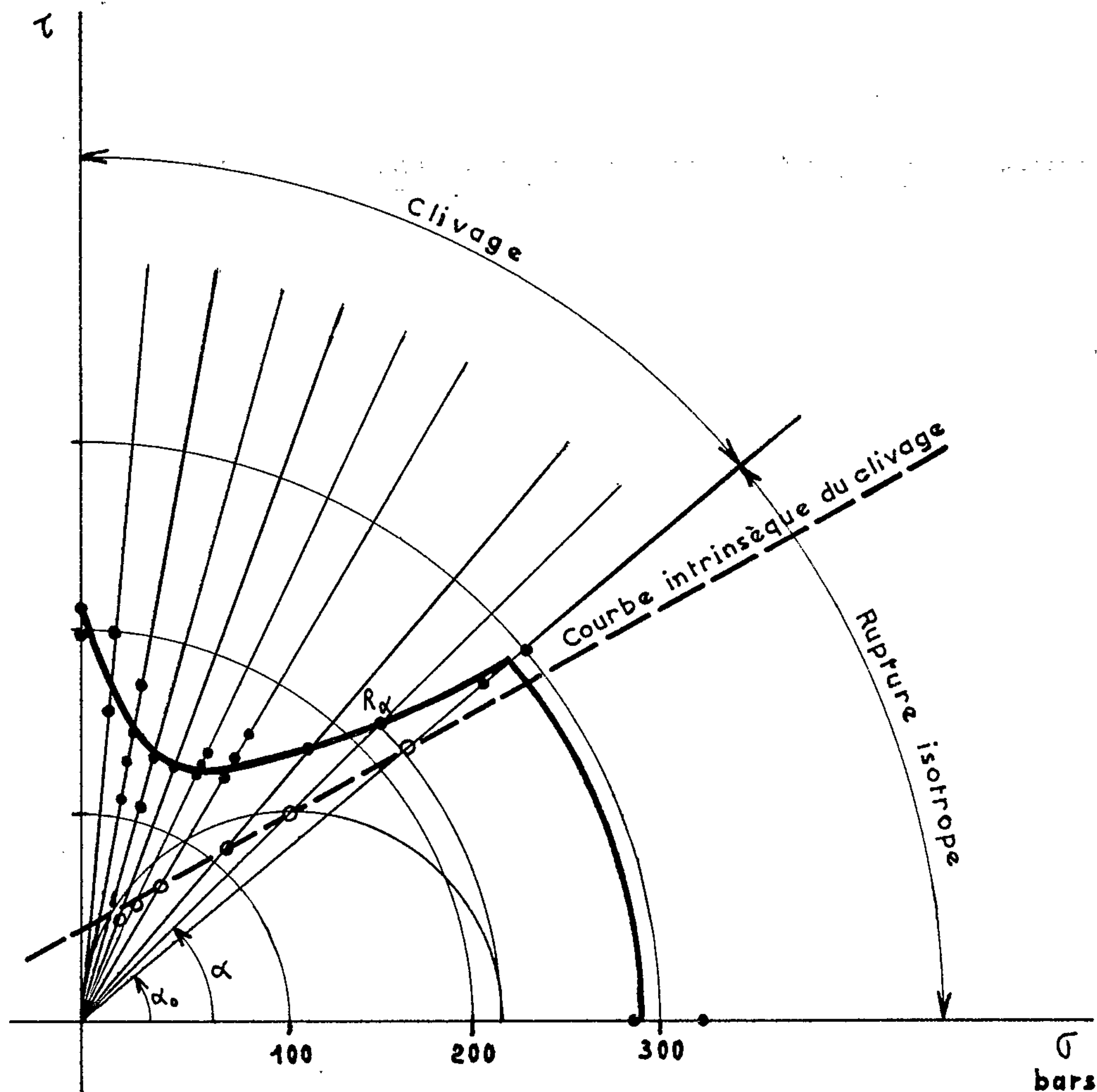


Fig. 1.

(●) Résistance monoaxiale R_α en fonction de α (orientation de l'effort) : plan (R, α);
(○) Courbe intrinsèque de glissement sur les plans de clivage : plan (σ, τ).

Les déformations élastiques sont homogènes et ne font pas apparaître de discontinuité par glissement irréversible sur les plans préférentiels.

Les ruptures sont de deux types : Pour α (angle de l'effort avec la normale aux plans de clivage) inférieur à un seuil α_0 la rupture n'affecte pas les plans de stratification. La résistance est indépendante de leur orientation α

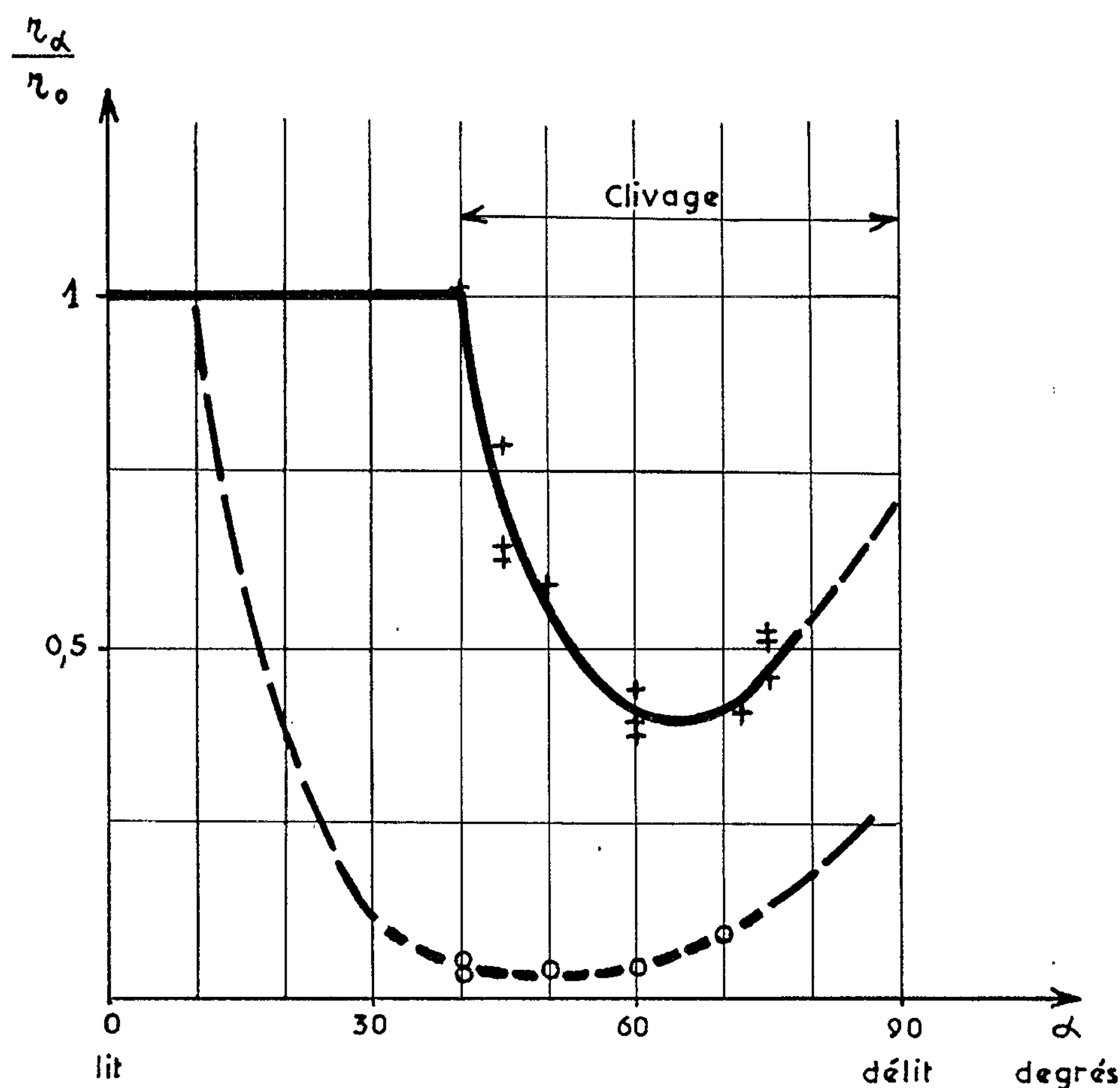


Fig. 2. — Anisotropie due à un liant ciment-sable.

——— Ciment/sable = 1,4;

——— Ciment/sable = 0,33.

(rupture isotrope), elle est égale à celle du matériau non stratifié (brique non recimentée). Pour α supérieur à α_0 la rupture s'effectue par cisaillement à l'interface brique-liant et la résistance (*fig.* 1) passe par un minimum pour α de l'ordre de 70° (rupture anisotrope). Les composantes normale et tangentielle de la contrainte de rupture sur les plans de clivage obéissent à une loi linéaire : la courbe intrinsèque de rupture anisotrope est définie par deux paramètres : cohésion c et angle de frottement Φ.

Le coefficient d'anisotropie n, défini comme le rapport de la résistance minimale à la résistance isotrope (maximale) varie dans de larges proportions avec la nature du liant ainsi que l'angle α_0, seuil d'apparition des clivages. Sur les figures 2 à 4 a été reportée la résistance réduite r/r_0 (rapport de la résistance pour une inclinaison α de l'effort à la résistance isotrope) en fonction de α, pour différents liants interfaciaux.

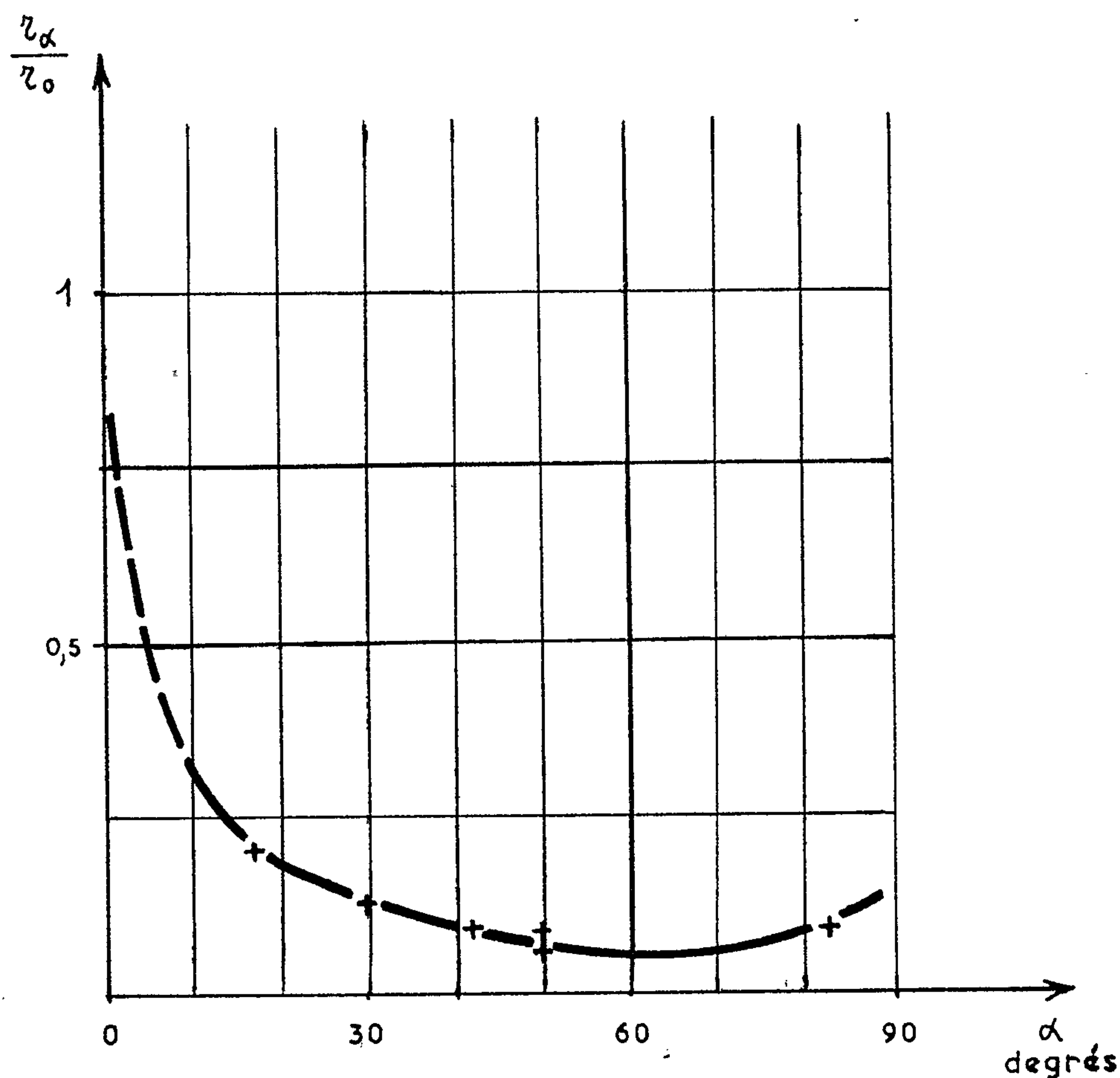


Fig. 3. — Anisotropie due à un liant équipondéral argile-ciment.

Avec un liant constitué de sable et ciment (*fig.* 2) les caractéristiques du clivage varient avec le rapport pondéral ciment/sable (C/S). Lorsque C/S passe de 1,4 à 0,33 le coefficient d'anisotropie chute de 0,3 à 0,04 tandis que le seuil α_0 décroît de 40 à 10° environ.

Un liant équipondéral argile-ciment (*fig.* 3) entraîne une forte anisotropie : $n = 0{,}05$ et α_0 très faible.

Enfin pour un liant sable-ciment l'influence du dosage (*fig.* 4) caractérisé par un rapport pondéral ciment/eau (C/E) a été examinée. Lorsque C/E passe de 2,5 à 3,3 les coefficients α_0 (= 40°) et n (= 0,27) sont peu affectés.

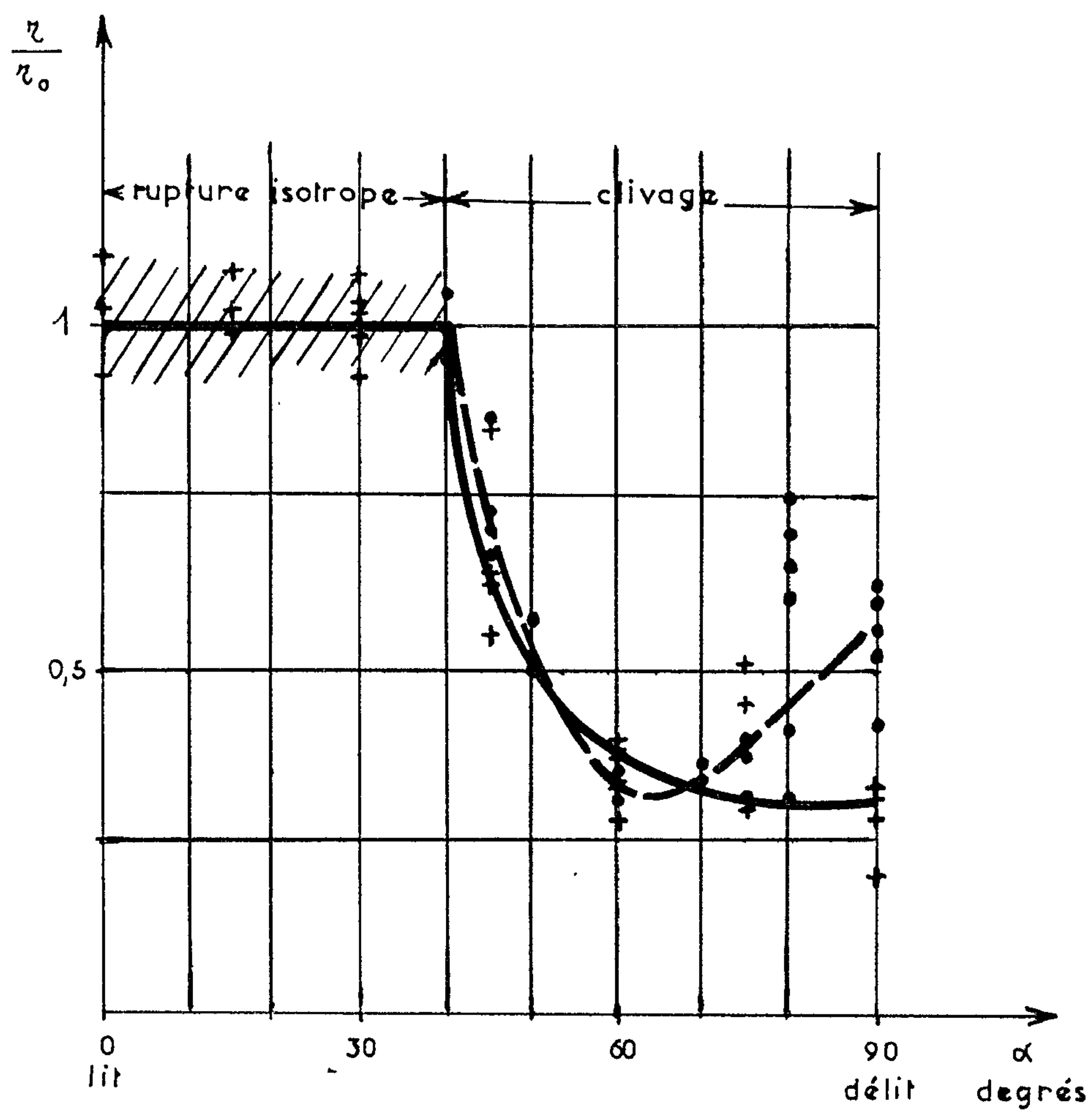


Fig. 4. — Anisotropie due à un liant ciment-sable.
Influence du rapport ciment/eau.
——— Ciment/eau = 2,5;
——— Ciment/eau = 3,3.

(*) Séance du 22 février 1965.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, 44, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

AUTOMATIQUE. — *Filtrage polynomial optimal des signaux numériques aléatoires engendrés par un processus de Markoff discret aléatoire.* Note (*) de M. **René Boudarel**, présentée par M. Léopold Escande.

Estimation à l'instant k d'une combinaison linéaire du vecteur d'état d'un processus de Markoff linéaire discret à partir de ses sorties mesurées entre les instants l et k. Ceci conduira pour le filtre réalisant cette estimation à une structure polynomiale. Nous montrerons que le calcul de cet estimateur peut être ramené à un problème dual de régulation pour lequel différentes solutions existent présentant l'avantage de conduire à un algorithme récurrent parfaitement adapté à l'utilisation des calculatrices numériques.

Le problème du filtrage optimal des signaux numériques a fait l'objet de nombreux travaux dans le cas d'une variable [(1), (2)]. Pour cela, on utilise une description statistique des signaux par leur fonction de corrélation.

On sait que ce modèle mathématique est équivalent à celui qui consiste à considérer les signaux comme la sortie d'un processus de Markoff vectoriel linéaire discret dont la grandeur à estimer est une combinaison linéaire. C'est d'ailleurs ce modèle qui est à la base de (3) où un filtre récurrent a été défini.

Considérons le processus Markoff de vecteur d'état X_n

$$\text{(1)}\qquad \begin{cases} \underline{X}_n = A_n[\underline{X}_{n-1} + B_n\underline{\beta}_n], \\ \underline{S}_n = C_n\underline{X}_n + D_n\underline{\beta}_n, \end{cases}$$

A_n, B_n, C_n, D_n, matrices définissant le processus;

$\underline{X}_n$, vecteur d'état;

$\underline{S}_n$, signal à filtre,

$\underline{\beta}_n$, signal aléatoire pseudo-blanc :

$$\text{(2)}\qquad \text{E.M.}\{\underline{\beta}_n \underline{\beta}_m^{\text{T}}\} = \Phi_n\,\delta_{nm} \qquad (\delta_{ij} = \text{symbole de Kronecker}).$$

Posons

$$\alpha(j, i) = \begin{cases} \mathbf{1} & (i=j), \\ A_j A_{j-1}\ldots A_{i+1} & (j>i). \end{cases}$$

(1) et (2) donnent, si $n > l$:

$$\text{(3)}\qquad \underline{X}_n = \alpha(n, l)\,\underline{X}_l + \sum_{i=l+1}^{i=k} \alpha(n, i-1)\,B_i\,\underline{\beta}_i.$$

Soit $r_k = \underline{L}_k^{\text{T}}\underline{X}_k$ la quantité à estimer à l'aide des informations $\underline{S}_l$, $\underline{S}_{l+1}$, ..., $\underline{S}_k$, de façon que :

Condition a : on obtienne une erreur nulle si $\underline{\beta}_n = 0$, $\forall n$;

Condition b : on minimise l'espérance mathématique du carré de l'erreur d'estimation si $\underline{\beta}_n$ est défini par (2).

D'après un résultat classique de la théorie des fonctions aléatoires, on sait que l'estimation optimale sera une combinaison linéaire des $\underline{S}_i$

(4) $$\hat{r}_k = \sum_{i=l}^{i=k} \underline{d}_i^T \underline{S}_i.$$

Le problème consiste donc à trouver les coefficients $\underline{d}_l, \ldots, \underline{d}_k$ satisfaisant aux conditions a et b.

Introduction de la condition a :

(5) $$\sum_{i=l}^{k} \underline{d}_i^T C_i \alpha(i, l-1) \underline{X}_{l-1} = \underline{L}_k^T \alpha(k, l-1) \underline{X}_{l-1}.$$

Posons

(6) $$\sum_{i=l}^{j} \underline{d}_i^T C_i \alpha(i, l-1) = \underline{Y}_j^T \alpha(j, l-1).$$

(5) et (6) donnent :

(7) $$\underline{Y}_{j-1} = A_j^T [\underline{Y}_j - C_j \underline{d}_j],$$

(8) $$\underline{Y}_{l-1} = 0; \quad \underline{Y}_k = \underline{L}_k.$$

Introduction de la condition b. — Compte tenu de (5) l'erreur d'estimation est

$$\begin{aligned} \varepsilon_k = r_k - \hat{r}_k = \underline{L}_k^T \sum_{j=l}^{j=k} \alpha(k, i-1) B_i \beta_j \\ - \sum_{i=l}^{i=k} \underline{d}_i^T \left[D_i \underline{\beta}_i + C_i \sum_{j=l}^{j=i} \alpha(i, j-1) B_j \underline{\beta}_j \right] \\ = \sum_{j=l}^{k} \left[L_k^T \alpha(k, l-1) - \sum_{i=l}^{k} \underline{d}_i^T C_i \alpha(i, l-1) + \sum_{i=l}^{i=j-1} \underline{d}_i^T C_i \alpha(i, l-1) \right] \\ \times \alpha^{-1}(j-1, l-1) B_j \underline{\beta}_j - \sum_{j=l}^{k} \underline{d}_j^T D_j \underline{\beta}_j. \end{aligned}$$

(5) et (6) donnent :

$$\varepsilon_k = \sum_{j=l}^{k} [\underline{Y}_{j-1}^T B_j - \underline{d}_j^T D_j] \underline{\beta}_j.$$

Avec (2), il vient

$$\bar{\varepsilon}_k^2 = \sum_{j=l}^{k} [\underline{Y}_{j-1}^T B_j - \underline{d}_j^T D_j] \Phi_j [B_j^T \underline{Y}_{j-1} - D_j^T \underline{d}_j].$$

Posons

(9) $$\begin{cases} \varphi_j = B_j \Phi_j B_j^T, \\ \gamma_j = D_j \Phi_j D_j^T, \\ \omega_j = B_j \Phi_j D_j^T; \end{cases}$$

(10) $$\bar{\varepsilon}_k^2 = \sum_{j=l}^{j=k} (Y_{j-1}^T \varphi_j Y_{j-1} + \underline{d}_j^T \varphi_j \underline{d}_j - 2 \underline{Y}_{-1}^T \omega_j \underline{d}_j).$$

Problème dual. — Le problème de l'estimation de $r_k = \underline{L}_k^T \underline{X}_k$ est équivalent au problème de régulation consistant à trouver les commandes $\underline{d}_i$ à appliquer au processus d'équation (1) vérifiant les conditions terminales (8) et tel que le critère (10) soit minimal.

Ce problème de commande optimal peut recevoir une solution en appliquant des méthodes classiques.

Solution par le principe du maximum. — On utilise la version discrète du principe du maximum (4). On doit introduire le vecteur auxiliaire : $\underline{\psi}_j$ vérifiant

(11) $$\underline{\psi}_{j-1} = 2(\varphi_j \underline{Y}_{j-1} - \omega_j \underline{d}_j) + A_n \underline{\psi}_n.$$

$\underline{d}_j$ maximalise alors l'hamiltonien

(12) $$\mathcal{H}_j = -\bar{\varepsilon}_{j-1}^2 - (\underline{Y}_{j-1}^T \varphi_j \underline{Y}_{j-1} + \underline{d}_j^T \gamma_j \underline{d}_j - 2\underline{Y}_{j-1}^T \omega_j \underline{d}_j) + \underline{\psi}_n^T [A_n^{-1} \underline{Y}_{n-1} + C_n \underline{d}_n].$$

Si $|\gamma_j| \neq 0$, ceci donne $\underline{d}_j$ et la solution du problème est obtenue en résolvant le système linéaire (13) :

(13) $$\begin{cases} \underline{\psi}_n = [\mathbf{1} - A_n \omega_n \gamma_n^{-1} C_n]^{-1} A_n \left[2(\omega_n \gamma_n^{-1} \omega_n^T - \varphi_n) \underline{Y}_{n-1} + \underline{\psi}_{n-1} \right], \\ \underline{d}_n = \gamma_n^{-1} \left[\omega_n^T \underline{Y}_{n-1} + \frac{1}{2} C_n^T \underline{\psi}_n \right], \\ \underline{Y}_n = (A_n^{-1})^T \underline{Y}_{n-1} + C_n \underline{d}_n, \end{cases}$$

avec les conditions aux limites.

A cause du caractère linéaire de (13), les conditions aux limites sont introduites par superposition à partir de $N + 1$ intégrations particulières (N = nombre de composantes de $\underline{X}$).

Solution par la programmation dynamique. — Nous supposerons $\omega_j = 0$. Alors en utilisant les résultats (5) et (6) relatifs aux processus linéaires avec critères quadratiques, il vient

(14) $$\underline{d}_i = G_i \underline{Y}_i,$$

(15) $$\bar{\varepsilon}_k^2 = \underline{L}_k^T Q_k \underline{L}_k,$$

les G_i et Q_i étant donnés par le système récurrent non linéaire :

(16) $$\begin{cases} H_n = A_n(\varphi_n + Q_{n-1}) A_n^T, \\ V_n = C_n^T H_n C_n + \gamma_n, \\ G_n = V_n^{-1} C_n^T H_n, \\ Q_n = H_n - G_n^T V_n G_n. \end{cases}$$

Ce système débutant avec la matrice Q_{l+N} correspondant à

$$\varepsilon_{l+N}^2 = \underline{Y}_{l+N}^T Q_{l+N} \underline{Y}_{l+N} \equiv (10)$$

et pour lesquels les $\underline{Y}_i$ et $\underline{d}_i$ sont définis univoquement par $\underline{Y}_{l+N}$ et par la condition $Y_{l-1} = \underline{0}$.

Une fois les G_m calculés par (16) les d_m sont obtenus par le système (7) et l'équation (14) en débutant avec $\underline{Y}_k = \underline{L}_k$ (Q_{l+N} assurant alors automatiquement $Y_{l-1} = 0$).

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) CHANG, *Synthesis of Optimum Control systems*, Mc Graw Hill, 1961.
(2) P. R. THELLIER, *Optimisations et autooptimisation des systèmes de commande à données échantillonnées en présence de saturations* (*Mémorial de l'Artillerie Française*, 1re fasc., 1961).
(3) KALMAN, *A New Approach to Linear Filtering and Prediction problems* (*Trans. A. S. M. E. J. of Basic Engineering*, 82, 1960).
(4) CHANG, *Computer Optimization of non linear Control by Means of digitalized Maximum Principle*, N. Y. U. Collège, mars 1961.
(5) BOUDAREL et GUICHET, *Ann. Radioélectr.*, 18, 1963, p. 291.
(6) J. TOU, *Optimum Design of Digital Control Systems*, Academic Press, 1963.

(*Centre d'Études et de Recherches en Automatisme, 32, boulevard Victor, Paris, 15e.*)

ASTRONOMIE DE POSITION. — *Un micromètre photoélectrique pour l'instrument méridien.* Note (*) de M. **Yves Réquième**, présentée par M. André Lallemand.

Principe d'une méthode d'enregistrement photoélectrique destinée à améliorer la précision des observations méridiennes en ascension droite et réalisation pratique. Premiers résultats.

Une nouvelle méthode d'enregistrement photoélectrique des passages a été expérimentée sur la lunette méridienne de l'Observatoire de Bordeaux. Il s'agit d'une méthode de poursuite par servomécanisme, qui est une transposition du micromètre impersonnel visuel.

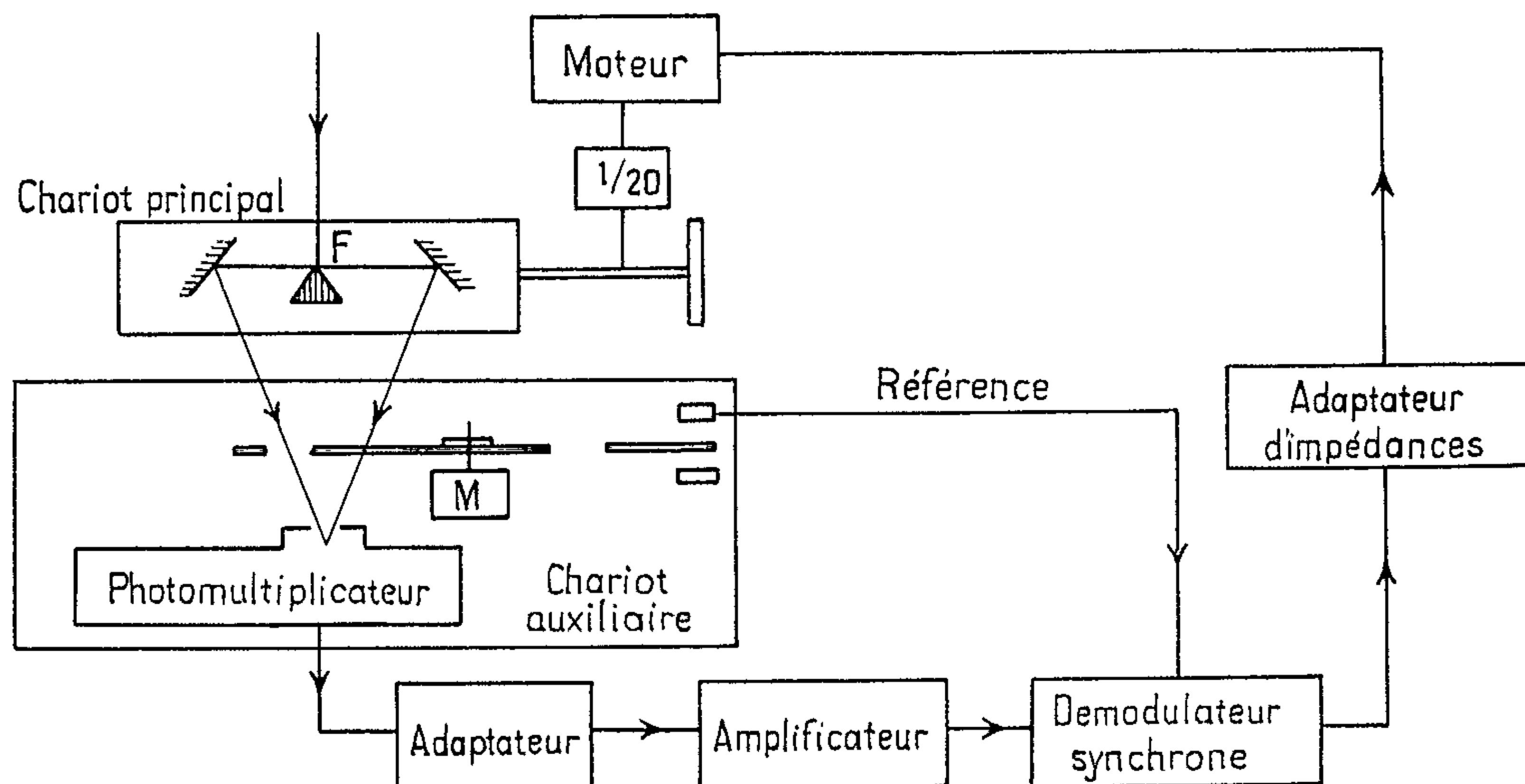
Au foyer de la lunette méridienne, le fil d'araignée du chariot micrométrique a été remplacé par l'arête d'un très petit prisme d'angle 90° dont les deux faces ont été soigneusement aluminiées. Deux petits miroirs liés au prisme envoient sur un photomultiplicateur Lallemand (non refroidi) à 12 étages la lumière réfléchie par les faces du prisme. Un disque modulateur, entraîné par un petit moteur, laisse passer alternativement l'un et l'autre faisceau réfléchi et permet également d'obtenir une tension de référence pour la démodulation. Le photomultiplicateur et le modulateur sont montés sur un chariot auxiliaire robuste remplaçant l'ancien chariot porte-oculaire; le prisme et les miroirs sont sur le chariot principal entraîné par la vis micrométrique.

Lorsque l'image de l'étoile n'est pas bissectée exactement par l'arête du prisme, un signal alternatif, dont la phase et l'amplitude dépendent de la position de l'étoile, est recueilli à la sortie du photomultiplicateur par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédances à faible bruit. Après amplification et démodulation synchrone, ce signal est utilisé pour corriger la vitesse du moteur entraînant la vis micrométrique, afin de rétablir la bissection de l'image de l'étoile par l'arête du prisme. Il s'agit donc d'une commande électronique différentielle, la vitesse du moteur étant réglée avant chaque observation de façon à être très voisine de celle de l'image de l'étoile dans le plan focal de l'instrument. Le moteur choisi est amorti considérablement par courants de Foucault, et grâce à sa faible vitesse de régime (300 t/mn maximum), la liaison mécanique avec la vis micrométrique a pu être réalisée par un simple réducteur à vis tangente de rapport 1/20.

Un chercheur auxiliaire, muni d'un réticule lié au chariot, permet de repérer l'étoile à observer avant et après l'enregistrement du passage, d'amener son image toujours sur la même partie de l'arête du prisme et également de vérifier que la vitesse donnée initialement au moteur est approximativement correcte. Un diaphragme convenable a été placé devant l'arête du prisme pour limiter au maximum le champ utile.

Enfin un dispositif automatique permet l'enregistrement de 20 contacts de part et d'autre du méridien sur un chronographe imprimant Gautier au 1/100 de seconde, piloté par roue phonique. La qualité de l'image observée peut être vérifiée pendant les mesures sur l'écran d'un oscillographe auquel est appliqué le signal correspondant à l'étoile avant démodulation. Ce contrôle permet aussi de s'assurer que le réglage du gain des amplificateurs est convenable.

Le micromètre photoélectrique a été monté sur la lunette méridienne de Bordeaux ($d = 190$ mm, $f = 2\,320$ mm) en août 1964. Les premières séries observées comprenaient uniquement des étoiles équato-



riales ($-20^\circ < \delta < +20^\circ$) dont les magnitudes étaient comprises entre 0,9 et 6,7. A ce stade expérimental, la dispersion sur une telle série d'étoiles avait en moyenne la même valeur que dans le cas d'observations visuelles, soit

$$\sigma = \sqrt{\frac{[\rho^2]}{n-2}} = \pm 0{,}015 \text{ s},$$

où ρ est le résidu observation moins calcul pour chaque étoile, n est le nombre d'étoiles de la série considérée ($n = 15$ à 20). Les étoiles choisies étaient des étoiles fondamentales du catalogue FK_4.

La zone d'observation a été ensuite étendue de -25 à $+77^\circ$, les magnitudes restant comprises entre 0,9 et 7,0. Pour permettre ultérieurement une comparaison avec les résultats obtenus à l'astrolabe impersonnel de M. Danjon, les étoiles observées dont la déclinaison est supérieure à $+20^\circ$ appartiennent toutes au catalogue de l'Observatoire de Paris obtenu à l'astrolabe en 1959 (1).

Afin d'obtenir une première estimation de la précision interne des observations, 65 étoiles régulièrement réparties en déclinaison de -20

à + 70° ont été observées chacune environ six fois. L'erreur quadratique moyenne sur une observation a été calculée au moyen de la formule

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{[e^2]}{N-n}}.$$

Pour une étoile donnée, e est la différence entre une observation individuelle et la moyenne des observations de cette étoile. N est le nombre total des observations (N = 374) et n le nombre des étoiles ($n = 65$).

Dans ces conditions, l'erreur quadratique moyenne sur une observation pour l'ensemble de la zone considérée est

$$\varepsilon = 0{,}014_6 \text{ s}.$$

Or, avec le même instrument méridien et le même micromètre non transformé, l'observation visuelle de 2 024 étoiles repères dans la zone + 11 à + 18° [2] avait permis de trouver pour valeur de cette erreur : $\varepsilon = 0{,}017$. compte tenu de la zone de déclinaison beaucoup plus étendue, le micromètre photoélectrique apporte donc déjà un gain réel de précision aux observations méridiennes.

Pour ces premières observations, la collimation n'était pas mesurée, mais déduite des observations dans toute la zone considérée. Ce procédé nécessite l'observation d'étoiles bien réparties dans une zone très étendue, ce qui peut allonger considérablement la durée d'une série et ne permet pas de tenir compte des variations éventuelles de la collimation avec la déclinaison. Un dispositif pour la mesure directe de la collimation sera prochainement réalisé et les valeurs mesurées seront comparées avec celles qu'on peut déduire par le calcul à partir des observations d'étoiles.

Un autre problème délicat reste à résoudre, celui du réglage du gain du servomécanisme pour obtenir une erreur de poursuite négligeable quelle que soit la magnitude et le type spectral de l'étoile. Le dispositif adopté jusqu'ici pour ce réglage n'est pas pleinement satisfaisant et laisse subsister un léger effet de magnitude.

L'étude de ce dernier point et un certain nombre d'améliorations de détail permettront d'augmenter encore d'une manière sensible la précision de cette nouvelle méthode d'enregistrement photoélectrique qui pourra être utilisée en particulier pour l'amélioration des catalogues d'étoiles en ascension droite.

(*) Séance du 15 février 1965.
(1) *Bull. Astr.*, 23, 1961, p. 326.
(2) *Publications de l'Observatoire de Bordeaux*, 1958.

(*Observatoire de l'Université de Bordeaux, Floirac, Gironde.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Modèles de naines blanches à température non nulle.* Note (*) de Mlle Annie Baglin, présentée par M. André Lallemand.

Au cours de la contraction au stade des naines blanches on montre que pour les étoiles de masse voisine de 1,1 $M_\odot$ la température centrale passe par un minimum.

A cause de la très grande conductivité thermique de la matière dégénérée, on peut supposer qu'une naine blanche est constituée d'un noyau isotherme complètement dégénéré entouré d'une atmosphère radiative. La température du noyau central est donnée par la température à la base de l'atmosphère ([4]).

L'équation d'état d'un gaz dégénéré dépend peu de la température, c'est pourquoi, jusqu'à maintenant, on a utilisé comme modèles de naines blanches des noyaux dégénérés à température nulle [([1]), ([2]), ([3])].

On se propose d'étudier ici le rôle de la température sur les configurations d'équilibre.

L'équation d'état du gaz dégénéré à la température T est donnée sous la forme ([5]) :

$$\rho = B x^3 \left(1 + \frac{\pi}{(\theta m_e c^2)^2} \frac{2x^2+1}{2x^4} + \dots \right), \tag{1}$$

$$\left\{ \begin{aligned} & P = \mathcal{A} f(x) \left(1 + \frac{4\pi}{(\theta m_e c^2)^2} \frac{x(x^2+1)^{\frac{1}{2}}}{f(x)} + \dots \right), \\ & f(x) = x(2x^2-3)(x^2+1)^{\frac{1}{2}} + 3 \operatorname{argsh} x, \\ & \theta = \frac{1}{kT}, \qquad k = 1{,}38.10^{-6}\ \text{C. G. S}; \end{aligned} \right. \tag{2}$$

m_e, masse de l'électron;
$B = 9{,}82.10^5 \mu_e$ C. G. S.;
c, vitesse de la lumière;
$\mathcal{A} = 6{,}01.10^{22}$ C. G. S.;
μ_e, masse molaire par électron libre est donné par

$$\mu_e = \frac{166 + 1{,}26 A^{\frac{2}{3}}}{83{,}8 - 0{,}5486(1+x^2)^{\frac{1}{2}}} \quad [(^3), \text{formule } (3)], \tag{3}$$

A, masse molaire moyenne du gaz, on néglige dans le calcul de μ_e les perturbations dues à la température qui sont très faibles.

L'étoile, sphérique, en équilibre hydrostatique, vérifie

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{r^2}{\rho} \frac{dP}{dr} \right) = -4\pi G \rho. \tag{4}$$

Les termes dépendant de la température dans ρ et P sont faibles tant que $T < 10^{10}$ deg. On peut alors résoudre l'équation (4) par une méthode de perturbation à l'aide de la solution obtenue pour $T = 0$ ([3]).

x étant solution de l'équation à $T = 0$ [(3), éq. (7)] :

$$\frac{d^2x}{dr^2} + \left(\frac{dx}{dr}\right)^2 + \left[\frac{1}{x(x^2+1)} - 0,218.10^{-2}\right] + Kx^2(x^2+1)^{\frac{1}{2}}. \tag{5}$$

$x_1 = x + \delta x$ est solution de (4) avec δx solution de l'équation linéarisée

$$\frac{8x}{y}\frac{d^2\delta x}{dr^2} + \frac{16x}{y}\left\{\frac{1}{xy^2}\frac{dx}{dr} + \frac{1}{r}\right\}\frac{d\delta x}{dr} + \left\{\frac{8}{y^3}\left(\frac{d^2x}{dr^2} - \frac{3x}{y^2}\left(\frac{dx}{dr}\right)^2 + \frac{2}{r}\frac{dx}{dr}\right) + 3Kx^2\right\}\delta x + K\lambda x^3 = 0, \tag{6}$$

avec

$$K = \frac{4\pi GB^2}{\mathfrak{A}} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{\pi}{(\theta m_e c^2)^2}\,\frac{2x^2+1}{2x^4}.$$

L'ensemble des deux équations (5) et (6) est résolu sur un ordinateur I. B. M. 7040 par une méthode d'Adams à cinq points. La précision est de 10^{-3}. L'interprétation se fait à partir du centre jusqu'à la surface définie par $\rho = 0$. Les paramètres dont dépend le modèle sont : la composition chimique, la température et la densité centrale.

Les calculs ont été faits pour deux valeurs de A, $A = 16$ et $A = 24$, pour trois valeurs de T : $\log_{10}(T) = 7, 8, 9$, et pour des densités centrales allant de 2.10^6 à 6.10^{10} g/cm³. Les résultats sont donnés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

$A = 24$.

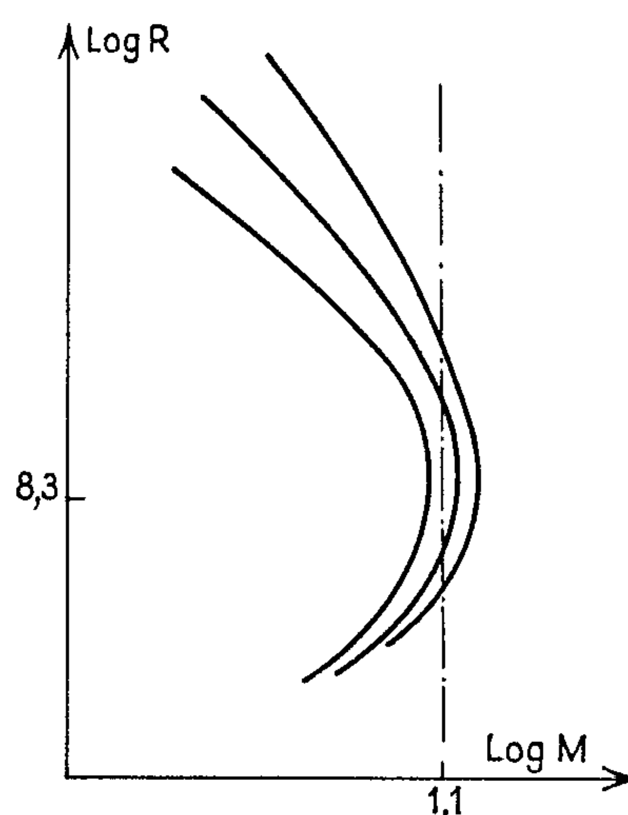
ρ_c.		T (°K). 0.	10^7.	10^8.	10^9.
$2.\ 1.10^6$.	Log R	8,958	8,958	8,956	8,842
	Log M	32,933	32,935	32,954	33,019
$1.68.10^7$.	Log R	8,782	8,781	8,781	8,744
	Log M	33,190	33,190	33,191	33,207
$1.12.10^9$.	Log R	8,354 1	8,354 39	8,354 36	8,340 1
	Log M	33,329 9	33,330 30	33,330 31	33,330 53
$2.16.10^9$.	Log R	8,170 0	8,170 4	8,170 4	8,158 3
	Log M	33,322 1	33,322 41	33,322 44	33,322 49
$1.\ 9.10^{10}$.	Log R	7,992 54	7,992 54	7,992 53	7,968 3
	Log M	33,298 9	33,299 0	32,299 1	33,299 0

TABLEAU II.

$A = 16$.

ρ_c.		T (°K). 10^8.	10^9.
$2.12.10^8$.	Log R	8,457 5	8,440 0
	Log M	33,355 3	33,335 9
$9.82.10^8$.	Log R	8,267 2	8,276 1
	Log M	33,341 1	33,341 5
$3.31.10^9$.	Log R	8,121 9	8,098 6
	Log M	33,328 8	33,328 7

A rayon égal, la masse est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Pour chaque température il existe, comme dans le cas $T = 0$, un maximum de masse et au voisinage de ce maximum les courbes à $T = Cte$ s'enroulent comme l'indique la figure. La perturbation sur la masse est d'autant plus grande que la densité centrale est plus faible. Aux très fortes densités ($\rho > 10^{10}$ g.cm^3) la masse ne dépend pas de la température.



Ceci montre qu'une étoile qui, au stade naine blanche, aura une masse de l'ordre de 1,1 $M_\odot$ commencera par se refroidir. Puis la température de son noyau passe par un minimum et augmente à nouveau (tracé pointillé de la figure).

Ce réchauffement pourrait permettre aux matériaux du noyau dégénéré d'atteindre des températures de l'ordre du billion de degré où les noyaux de carbone et d'oxygène qui le composent subiraient des réactions thermonucléaires du type $C^{12} + C^{12}$ qui libéreraient rapidement une grande quantité d'énergie.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) CHANDRASHEKAR, *An introduction to the study of stellar structure*, Chicago Press, 1939.
(2) SALPETER et HAMADA, *Ap. J.*, 134, 1961, p. 683.
(3) A. BAGLIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5801.
(4) E. SCHATZMAN, *Ann. Astr.*, 15, 1952, p. 361.
(5) E. SCHATZMAN, *White Dwarfs*, North Holland Publishing Company, 1958.

(*Institut d'Astrophysique*, 98 *bis*, *boulev. Arago, Paris*, 14e.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le cône critique et le champ scalaire.* Note (*) de M. **Guy Boillat**, présentée par M. André Lichnerowicz.

L'étude de la formation des chocs non linéaires sur les fronts d'ondes des champs quasi linéaires hyperboliques révèle l'existence possible d'un cône de directions de propagation. Des chocs apparaissent sur les surfaces d'ondes lorsque la normale est, soit intérieure, soit extérieure au cône, selon le sens de la perturbation initiale. Le champ scalaire fournit un exemple.

Nous supposerons que la surface d'onde initiale est telle que des chocs linéaires ne se produisent pas (avant les chocs non linéaires qui, seuls, nous intéressent ici).

Le cône critique. — Si l'on désigne par π la discontinuité normale du premier ordre du champ $\mathbf{u}$ soumis au système d'équations quasi linéaire, hyperbolique

$$A^{\alpha}(\mathbf{u})\,\mathbf{u}_{\alpha}=\mathbf{f}(\mathbf{u},\,x^{\beta})\qquad (A^{0}=I;\ \alpha,\,\beta=0,\,1,\,2,\,\ldots,\,n)$$

et si l'on considère avec les ondes se propageant dans un état constant les phénomènes qui se produisent sur le front d'onde, de vitesse simple λ, des chocs apparaissent seulement si ([1]) :

$$\nabla\lambda.\pi<0.$$

π notant la discontinuité au point de la surface d'onde S où la normale est $\vec{n}$, cette inégalité peut encore s'écrire

$$\pi\,\nabla\lambda.\mathbf{d}<0,$$

où $\mathbf{d}$ est vecteur propre de $A_n=A^i n^i$.

Supposons maintenant que π_0, perturbation initiale, garde un signe constant sur S_0; il en est de même de π sur S ([1]) et l'on est conduit à étudier le signe de

$$a(\vec{n})=\nabla\lambda.\mathbf{d},$$

fonction de $\vec{n}$, évidemment définie comme $\mathbf{d}$ à un facteur multiplicatif près.

En Magnétohydrodynamique, la fonction a est, ou identiquement nulle (ondes *exceptionnelles* d'Alfvén) ou de signe constant (ondes rapides et lentes) et l'on peut parler sans ambiguïté et suivant le signe de la discontinuité initiale, d'ondes de compression, génératrices de chocs, ou d'expansion [([1]), ([2])].

Cependant, on peut imaginer le cas où a s'annulerait pour certaines valeurs de $\vec{n}$; l'équation

$$a(\vec{n})=0$$

représente en général un cône $\mathcal{C}(\mathbf{u})$ [plus exactement un demi-cône; la deuxième nappe étant associée à la vitesse λ' telle que $\lambda'(\vec{n})=-\lambda(-\vec{n})$].

Faisant de plus l'hypothèse que $a(\vec{n})$ change de signe lorsqu'on traverse $\mathcal{C}$, on voit que le cône critique délimite deux régions de l'espace d'après les directions de propagation : dans l'une se produiront des chocs. En particulier, dans les systèmes à matrices commutables [*cf.* ([1])] tous les cônes critiques sont dégénérés en des plans. (Bien entendu, $\mathbf{d} \neq 0$: le système est hyperbolique.) On peut encore dire que quelle que soit la perturbation initiale, il existe des directions de propagation dans lesquelles des chocs apparaîtront.

Donnons un exemple.

Le champ scalaire. — A partir du champ scalaire $q(x^\alpha)$ ($\alpha = 0, 1, 2, 3$; $x^0 = t$), on forme l'invariant

$$Q = -\frac{1}{2}\eta^{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta,$$

où $\eta^{\alpha\beta}$ notent les coefficients de la métrique de Minkowski

$$\eta^{\alpha\beta} = \mathrm{diag}(1, -1, -1, -1).$$

Les équations d'Euler permettent alors d'écrire à partir du lagrangien

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(Q),$$

les équations du champ sous forme invariante

$$(\mathcal{L}'\eta^{\alpha\beta} - \mathcal{L}''\eta^{\gamma\alpha}\eta^{\delta\beta} q_\gamma q_\delta)\, q_{\alpha\beta} = 0.$$

En posant

$$q_0 = \dot{q} = -v, \qquad \nabla q = \vec{u},$$

on écrit le système

$$\dot{\vec{u}} + \nabla v = 0,$$

$$(\mathcal{L}' - \mathcal{L}'' v^2)\,\dot{v} - 2v\mathcal{L}''\vec{u}.\nabla v + \mathcal{L}' \operatorname{div}\vec{u} + \mathcal{L}''\vec{u}(\vec{u}.\nabla)\,\vec{u} = 0,$$

avec

(1) $$Q = \frac{1}{2}(u^2 - v^2).$$

Indiquons simplement pour prouver l'hyperbolicité de ce système, qu'à la valeur propre double $\lambda = 0$, on peut associer les vecteurs propres

$$\mathbf{d}_1^{(0)} = \begin{pmatrix} \vec{w}_1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{d}_2^{(0)} = \begin{pmatrix} \vec{w}_2 \\ 0 \end{pmatrix},$$

où $\vec{w}_1$, $\vec{w}_2$ sont orthogonaux entre eux ainsi qu'au vecteur

$$\mathcal{L}'\vec{n} + \mathcal{L}'' u_n \vec{u} \qquad (u_n = \vec{u}.\vec{n}).$$

Les vitesses de propagation sont solutions de

(2) $$\lambda^2(\mathcal{L}' - \mathcal{L}'' v^2) + 2\lambda\mathcal{L}'' v u_n - (\mathcal{L}' + \mathcal{L}'' u_n^2) = 0;$$

elles ont donc pour expressions

(3) $$\begin{cases} \lambda^{(\pm)} = \dfrac{-\mathcal{L}'' v u_n \pm \sqrt{\Delta}}{\mathcal{L}' - \mathcal{L}'' v^2}, \\ \Delta = \mathcal{L}'^2 - \mathcal{L}'\mathcal{L}''(v^2 - u_n^2) \end{cases}$$

et, en récrivant (2),

(4) $$(\lambda^2 - 1)\,\mathcal{L}' - \mathcal{L}''(\nu\lambda - u_n)^2 = 0,$$

on constate que

$$\lambda^2 \leq 1 \quad \text{si} \quad \mathcal{L}'\mathcal{L}'' < 0.$$

D'autre part,

(5) $$\mathbf{d}^{(\pm)} = \begin{pmatrix} \vec{n} \\ \lambda^{(\pm)} \end{pmatrix}$$

et le calcul montre que

(6) $$\nabla\lambda^{(\pm)}.\mathbf{d}^{(\pm)} = \mathrm{K}^{(\pm)}(3\,\mathcal{L}''^2 - \mathcal{L}'\mathcal{L}'''),$$

avec

(7) $$\mathrm{K}^{(\pm)} = \pm\frac{(\nu\lambda^{(\pm)} - u_n)^3}{2\,\mathcal{L}'\sqrt{\Delta}}.$$

Si l'on écarte le cas linéaire qui conduit à l'équation dalembertienne, les lagrangiens exceptionnels vérifient

(8) $$\frac{\mathcal{L}' + 2\mathrm{Q}\,\mathcal{L}''}{\mathcal{L}''} = \mathrm{Cte}.$$

[*Cf.* dans (1) les lagrangiens exceptionnels en Électrodynamique non linéaire.] Ils sont du type considéré par Heisenberg

$$\mathcal{L} = (2k_1\mathrm{Q} + k_2)^{\frac{1}{2}} + k_3,$$

les k étant des constantes et l'on sait que dans le cas unidimensionnel, les caractéristiques forment alors deux familles de courbes isoclines (3).

Hormis ces cas *exceptionnels*, l'équation

$$\mathrm{K}^{(\pm)} = 0$$

définit avec l'aide de (4) le cône critique circulaire

$$u_n^2 = \nu^2$$

d'axe $\vec{u}$, de demi-angle d'ouverture α,

$$\cos\alpha = \frac{|\nu|}{|\vec{u}|},$$

pourvu que

$$\mathrm{Q} > 0.$$

(On notera que $\mathrm{K}^{(+)}$, $\mathrm{K}^{(-)}$ changent bien de signe à la traversée d'un des demi-cônes.)

Les ondes se propagent à la vitesse fondamentale dans les directions des génératrices du cône.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) G. BOILLAT, *La propagation des ondes*, Gauthier-Villars (sous presse).

(2) G. BOILLAT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3313.

(3) T. TANIUTI, *Progr. Theor. Phys.*, Suppl. 9, 1958, p. 110.

(9, *rue d'Anvers, Besançon, Doubs.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Méthodes d'approximation pour des processus à deux photons virtuels.* Note (*) de M. **Jean-Claude Le Guillou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit le lien entre les méthodes d'approximation proposées dans une Note précédente pour des processus à deux photons virtuels, et la double application des versions covariantes de la méthode de Williams-Weizsäcker pour les processus à échange d'un seul photon virtuel. On donne d'autre-part pour ces derniers processus une extension de ces méthodes covariantes de Williams-Weizsäcker.

Dans une Note précédente ([1]) [les notations utilisées seront celles de la référence ([1])], nous avons étudié un type de processus à échange de deux photons virtuels du genre espace [([1]), *fig.* 2] et nous avons établi la généralisation à ces processus des récentes versions covariantes de la méthode d'approximation de Williams-Weizsäcker (W. W.) ([2]), développées notamment par Gribov et coll. ([3]) et Gorgé et coll. ([3]).

La section efficace totale pour ces processus s'écrit dans notre approximation, où l'on suppose des conditions expérimentales telles que les transferts q^2 et k^2 des photons virtuels soient petits :

$$(1)\qquad \sigma \simeq \frac{4\pi^2[(p_1.p_2)^2 - p_1^2 p_2^2]^{-\frac{1}{2}}}{(2s_1+1)(2s_2+1)} \int \frac{d\vec{p}'_1}{(p'_1)_0} \frac{d\vec{p}'_2}{(p'_2)_0} \frac{1}{q^4 k^4} \times \left[a_1^{(0)} \Gamma^{\mu\nu} R_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma'^{\rho\sigma} + \frac{a_2^{(0)} + a_3^{(0)}}{2} \Gamma^{\mu\nu} S_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma'^{\rho\sigma} \right],$$

où l'on a posé :

$$R_{\mu\nu\rho\sigma} \equiv g_{\mu\nu} g_{\rho\sigma} + \frac{k^2}{(q.k)^2} g_{\mu\nu} q_\rho q_\sigma + \frac{q^2}{(q.k)^2} g_{\rho\sigma} k_\mu k_\nu + \frac{q^2 k^2}{(q.k)^4} k_\mu k_\nu q_\rho q_\sigma,$$

$$S_{\mu\nu\rho\sigma} \equiv g_{\mu\rho} g_{\nu\sigma} + g_{\mu\sigma} g_{\nu\rho} + \frac{2}{(q.k)^2} k_\mu k_\nu q_\rho q_\rho - \frac{1}{(q.k)} [g_{\mu\rho} q_\sigma k_\nu + g_{\nu\sigma} q_\rho k_\mu + g_{\mu\sigma} q_\rho k_\nu + g_{\nu\rho} q_\sigma k_\mu].$$

[Nous prenons ici l'extension de la méthode de Gribov et coll. On aurait des formules analogues pour la méthode de Gorgé et coll.]

La section efficace totale pour les processus correspondants induits par des photons réels [*cf.* ([1]), *fig.* 3] est pour des photons non polarisés :

$$\sigma_\gamma = \pi^2 (q.k)^{-1} [g^{\mu\nu} g^{\rho\sigma} \Pi_{\mu\nu\rho\sigma}]_{(q^2=k^2=0)} = 2\pi^2 (q.k)^{-1} [2a_1^{(0)} + a_2^{(0)} + a_3^{(0)}]$$

et pour des photons polarisés linéairement (polarisations définies dans le système de référence où $\vec{q} + \vec{k} = 0$) :

$$\sigma_\gamma^{\lambda\lambda'} = \pi^2 (q.k)^{-1} [a_1^{(0)} + \varepsilon (a_2^{(0)} + a_3^{(0)})],$$

avec $\varepsilon = +1$ si les polarisations des deux photons sont parallèles, et $\varepsilon = 0$ si les polarisations sont perpendiculaires entre elles. Ces relations donnent l'interprétation physique des coefficients $a_1^{(0)}$ et $(a_2^{(0)} + a_3^{(0)})$.

Il est alors intéressant d'étudier le lien entre cette approximation [1] et celle obtenue en utilisant simplement deux fois une méthode habituelle de W. W. En effet, si l'on applique deux fois la version covariante de Gribov et coll. de la méthode de W. W. pour des processus à échange d'un seul photon virtuel du genre espace, d'abord au photon d'impulsion q, puis à celui d'impulsion k, on peut écrire

$$(2)\qquad \sigma \simeq \frac{\pi^4[(p_1.p_2)^2 - p_1^2 p_2^2]^{-1}}{(2s_1+1)(2s_2+1)} \int \frac{d\omega^2\, dq^2\, d\omega'^2\, dk^2}{|(p_2.q)|\, q^4 k^4} \left[a_1^{(0)} + \frac{a_2^{(0)} + a_3^{(0)}}{2}\right] \times \Gamma^{\mu\nu}\left[g_{\mu\nu} + \frac{q^2}{(p_2.q)^2} p_{2\mu} p_{2\nu}\right] \Gamma'^{\rho\sigma}\left[g_{\rho\sigma} + \frac{k^2}{(q.k)^2} q_\rho q_\sigma\right],$$

où l'on a posé [*cf.* [1], *fig.* 2] :

$$\omega^2 = -(q+p_2)^2 \qquad \text{et} \qquad \omega'^2 = -(q+k)^2.$$

Remarquons tout d'abord que l'expression (2) ci-dessus contient implicitement une intégration sur l'angle azimuthal entre $\vec{p}'_1$ et $\vec{p}'_2$. Notre formule (1) ne suppose pas obligatoirement une telle intégration et permet ainsi de vérifier des observations en coïncidence des particules finales d'impulsion p'_1 et p'_2.

Plaçons-nous d'autre part dans le système de référence où $\vec{p}_2 + \vec{q} = 0$ prenant l'axe Oz suivant $\vec{q}$ et le plan $(\vec{q}\,;\,\vec{p}_1)$ comme plan $(x\mathrm{O}z)$. On a dans ce système :

$$\frac{d\vec{p}'_2}{(p'_2)_0} = \frac{d\omega'^2\, dk^2\, d\varphi}{4\sqrt{(p_2.q)^2 - q^2 p_2^2}},$$

où φ est l'angle azimuthal de $\vec{p}'_2$. Pour comparer les approximations (1) et (2), nous devons effectuer dans la formule (1) l'intégration sur φ dans le système où $\vec{p}_2 + \vec{q} = 0$, puis revenir en notations covariantes. Pour éviter de trop longues formules, nous donnerons le résultat de cette intégration dans le cas particulier où $\Gamma'^{\rho\sigma} = \mathrm{Cte}\,(2p_2 - k)_\rho (2p_2 - k)_\sigma$, correspondant à un spin zéro pour la particule d'impulsion p_2. On a évidemment des résultats analogues quel que soit $\Gamma'^{\rho\sigma}$. Le calcul donne :

$$(3)\quad \sigma \doteq \frac{4\pi^4 \mathrm{Cte}}{2s_1+1} [(p_1.p_2)^2 - p_1^2 p_2^2]^{-1} \int \frac{d\omega^2\, dq^2\, d\omega'^2\, dk^2}{[(p_2.q)^2 - q^2 p_2^2]^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{2 q^4 k^4 (q.k)^4}$$
$$\times \Bigg[\Gamma_1 \Bigg[a_1^{(0)} \Big[2\mathrm{A}(p_2.q)^2 (q.k)^2 + q^2 \mathrm{A}[\mathrm{A} - 2p_2^2 (q.k)^2] + q^4 \Big[\frac{k^4}{4} - k^2 p_2^2\Big] \mathrm{A} \Big]$$
$$+ (a_2^{(0)} + a_3^{(0)}) \Big[\mathrm{A}(p_2.q)^2 (q.k)^2 + q^2 \Big[\frac{k^4}{4} - k^2 p_2^2\Big] (p_2.q)^2 (q.k)^2 \Big] \Bigg]$$
$$+ \left(\frac{q^2}{(p_2.q)^2 - q^2 p_2^2}\right) \Gamma_0$$
$$\times \Big[a_1^{(0)} \Big[2\mathrm{A}(q.k)^2 (p_2.q)^2 + q^2 \mathrm{A}[\mathrm{A} - 2k^2 (p_2.q)(q.k)] + \mathrm{A} q^4 \Big[3\frac{k^4}{4} - k^2 p_2^2\Big] \Big] \Big]$$

$$+ (a_2^{(0)} + a_3^{(0)}) \Big[A(q.k)^2 (p_2.q^2) \ldots + q^2 (q.k)^2 \Big[-k^2 (p_2.q)^2 p_2^2 + 2 p_2^4 (q.k)^2 + 3 (p_2.q)^2 \frac{k^4}{4} - 2 k^2 p_2^2 (p_2.q)(q.k) \Big]\Big]\Big]\Big].$$

où l'on a posé :

$$\Gamma_0 \equiv p_2^\mu p_2^\nu \Gamma_{\mu\nu}; \quad \Gamma_1 \equiv g^{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu} \quad \text{et} \quad A \equiv p_2^2 (q.k)^2 + k^2 (p_2.q)^2 - k^2 (p_2.q)(q.k).$$

On constate donc que, même après intégration sur l'angle azimuthal φ, on n'obtient pas, dans le cadre de notre approximation, l'expression (2) correspondant à l'application répétée de la méthode de Gribov et coll. Pour obtenir cette dernière expression il faut effectuer une nouvelle approximation, utilisant à nouveau l'hypothèse q^2 petit, dans la formule (3) ci-dessus, ne gardant ainsi que le premier terme de chaque coefficient de $a_1^{(0)}$ et $(a_2^{(0)} + a_3^{(0)})$. Compte tenu des définitions de Γ_1 et Γ_2, ainsi que de la relation :

$$\left[g_{\rho\sigma} + \frac{k^2}{(q.k)^2} q_\rho q_\sigma \right] (2p_2 - k)_\rho (2p_2 - k)_\sigma = \frac{4A}{(q.k)^2},$$

cette nouvelle approximation, obtenue en négligeant donc de nombreux termes dans notre formule (3), coïncide à présent avec l'expression (2) ci-dessus. La méthode d'approximation que nous avons développée précédemment ([1]), généralisation naturelle des méthodes covariantes habituelles de W. W., apparaît donc plus précise que la double application de méthodes d'approximation valables pour un seul photon virtuel.

Dans l'esprit du calcul effectué dans cette Note ([4]), il est intéressant d'autre part de noter qu'on peut donner une extension de la méthode de Gribov et coll. (ou de celle de Gorgé et coll.) pour les sections efficaces des processus à échange d'un photon virtuel de quadri-impulsion q, dans lesquelles on n'intègre pas sur toutes les impulsions des particules finales de la réaction de photoproduction.

Si, par exemple, on intègre sur toutes ces impulsions sauf sur t, la section efficace du processus envisagé peut s'écrire [*cf.* ([1]), *fig.* 1] :

$$d\sigma = \frac{4\pi^2 [(p_1.p_2)^2 - p_1^2 p_2^2]^{-\frac{1}{2}}}{(2s_1 + 1)} \frac{d\vec{p}'_1}{(p'_1)_0} \frac{d\vec{t}}{t_0} \frac{\Gamma^{\mu\nu}}{q^4} (q; p_1) T_{\mu\nu}(q; p_2; t),$$

avec $T_{\mu\nu}$ de la forme :

$$T_{\mu\nu} \sim a g_{\mu\nu} + \left[\frac{(q.t)^2}{(p_2.q)^2} b - \frac{q^2}{(p_2.q)^2} [a + q^2 c + 2(p_2.q) d] \right] p_{2\mu} p_{2\nu} + b t_\mu t_\nu - \left[\frac{(q.t)}{(p_2.q)} b - \frac{q^2}{(q.t)(p_2.q)} [a + q^2 c + (p_2.q) d] \right] (t_\mu p_{2\nu} + p_{2\mu} t_\nu).$$

où c et d sont respectivement les coefficients de $q_\mu q_\nu$ et $(p_{2\mu} q_\nu + q_\mu p_{2\nu})$.

On n'a pas, à ce stade, de résultats analogues aux méthodes citées. Si l'on intègre cependant sur l'angle azimuthal φ entre $\vec{p}'_1$ et $\vec{t}$, en suivant la même méthode que ci-dessus, on obtient :

$$T \equiv \int \Gamma^{\mu\nu} T_{\mu\nu}\, d\varphi = (2\pi)\, \Gamma^{\mu\nu}\left[A_1 g_{\mu\nu} + \frac{q^2}{(p_2.q)^2 - q^2 p_2^2}[A_1 + q^2 A_2]\, p_{2\mu} p_{2\nu} \right]$$

où A_1 et A_2 sont des fonctions, que nous n'écrirons pas ici, des coefficients a, b, c, d du tenseur $T_{\mu\nu}$, non singulières en $q^2 = 0$. Nous pouvons alors étendre la méthode de Gribov et coll. au problème envisagé en posant l'approximation suivante, valable pour des conditions expérimentales correspondant à des transferts q^2 petits :

$$T \simeq (2\pi)\, A_1^{(0)} \Gamma^{\mu\nu}\left[g_{\mu\nu} + \frac{q^2}{(p_2.q)^2} p_{2\mu} p_{2\nu} \right];$$

où l'on a :

$$[g_{\mu\nu} T^{\mu\nu}]_{(q^2=0)} = 2 A_1^{(0)}.$$

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J. C. Le Guillou, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2793.

(2) C. F. von Weizsäcker, *Z. Phys.*, 88, 1934, p. 612; E. J. Williams, *Kgl. Dansk. Vid. Selsk.*, 13 n° 4, 1935.

(3) V. N. Gribov, V. A. Kolkunov, L. B. Okun et V. M. Shekhter, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 14, 1962, p. 1308; V. Gorgé, M. Locher et M. Rollnik, *Nuo. Cim.*, 27, 1963, p. 928; *voir* aussi : D. Kessler et P. Kessler, *Nuo. Cim.*, 4, 1956, p. 601; P. Kessler, *Nuo. Cim.*, 17, 1960, p. 809; A. Badalyan, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 14, 1962, p. 935.

(4) Dans le même ordre d'idées *voir* aussi : S. M. Berman, *Phys. Rev.*, 135, 1964, p. B 1249; M. Gourdin, *Nuo. Cim.*, 21, 1961, p. 1094, et *preprint*, Orsay.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE ATOMIQUE. — *Calcul des sections de chocs de la collision électron-sodium* (1). Note (*) de M. **Albert Salmona**, présentée par M. André Lallemand.

Les calculs de section de choc de la collision électron-atome de sodium incluant l'échange ont été faits pour des énergies au-dessus du seuil de l'excitation de l'état $3p$ de l'atome. Des calculs précédents avaient montré que lorsqu'on négligeait l'échange, les sections de choc calculées étaient beaucoup plus petites que celles obtenues expérimentalement.

Les résultats obtenus sont encore au-dessous de ceux obtenus expérimentalement, le facteur multiplicatif entre les résultats théoriques et expérimentaux étant du même ordre que dans le cas du lithium.

Si l'on considère la collision d'un électron avec un atome de sodium dans l'état fondamental on aboutit à un système d'équations intégro-différentielles couplées portant sur les fonctions d'ondes de l'électron diffusé relatives aux différents états de l'atome réels ou virtuels dans lequels il se trouve après la collision. Il est commode d'utiliser la représentation du moment angulaire total et du spin total qui sont conservés du fait de l'invariante des interactions par rotation et du fait que ces interactions ne dépendent pas du spin.

On aboutit alors aux équations (4)

$$\left[\mathcal{H}_{\rm HF}^{(l)} - \frac{1}{2} k_{n\rm L}^2\right] {\rm F}_{n{\rm L}\,kl}^{\rm L^T S^T} = -\sum_{\lambda n' {\rm L}' l'} f_\lambda({\rm L}l, {\rm L}'l'; {\rm L^T})\, y_\lambda(n{\rm L}, n'{\rm L}' \,|\, r)\, {\rm F}_{n'{\rm L}'k'l'}^{\rm L^T S^T}$$

$$- (-1)^{{\rm L}+l-{\rm L^T}-{\rm S^T}}\left[\delta_{\lambda,0}\,\delta_{{\rm L}l'}\,\delta_{{\rm L}'l}\left(-\frac{1}{2}\varepsilon_{n\rm L} - \frac{1}{2}k_{n'{\rm L}'}^2\right)\Delta(n{\rm L}\,|\,k'l')\right.$$

$$\left. + f_\lambda({\rm L}l, l'{\rm L}'; {\rm L^T})\, y_\lambda(n{\rm L}, k'l')\right] {\rm P}_{n'{\rm L}'},$$

$\rm L^T$, $\rm S^T$ sont les moments orbital et de spin totaux; L, l sont les moments orbitaux de l'atome et de l'électron de collision respectivement, n un indice d'état de l'atome, ${\rm P}_{n\rm L}(r)$ est la fonction de Hartree-Fock de l'atome dans l'état nL, ${\rm F}_{n{\rm L}\,kl}^{\rm L^T S^T}(r)$ la fonction radiale de l'électron diffusée de moment orbital l relativement à l'état nL de l'atome :

$$y_\lambda({\rm A}, {\rm B}\,|\,r) = \frac{1}{r^{\lambda+1}}\int_0^r {\rm A}(s)\,{\rm B}(s)\,s^\lambda\,ds + r^\lambda\int_r^\infty {\rm A}(s)\,{\rm B}(s)\,\frac{ds}{s^{\lambda+1}},$$

$$\Delta({\rm A}\,|\,{\rm B}) = \int_0^\infty {\rm A}(s)\,{\rm B}(s)\,ds,$$

$$f_\lambda(l_1 l_2, l_3 l_4; {\rm L^T}) = (-1)^{l_4+l_1}\begin{Bmatrix}{\rm L^T} & l_1 & l_2\\ \lambda & l_4 & l_3\end{Bmatrix}$$

$$\times\left[(2l_1+1)(2l_2+2)(2l_3+1)(2l_4+1)\right]^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}l_3 & \lambda & l_2\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l_4 & \lambda & l_1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix},$$

$$\mathcal{H}_{\rm HF}^{(l)} = -\frac{1}{2}\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] - \frac{1}{r} + v - {\rm W}^{(l)};$$

φ, potentiel central dû aux couches internes de l'atome;

$$W^{(l)}F = \frac{1}{2l+1}\Big[y_l(1s, F)P_{1s} + y_l(2s, F)P_{2s} + \frac{3l}{2l-1}y_{l-1}(2p, F)P_{2p} + \frac{3l+3}{2l+1}y_{l+1}(2p, F)P_{2p}\Big],$$

ε_{nL} est un paramètre de Lagrange introduit dans les équations des fonctions de Hartree-Fock de l'atome afin de satisfaire aux conditions d'orthogonalité.

L'énergie totale du système est $E = (1/2)k_s^2 + E_{3s}$, E_{3s} désignant l'énergie de l'atome dans son fondamental $3s$.

On aura

$$\frac{1}{2}k_{nL}^2 + E_{nL} = \frac{1}{2}k_s^2 + E_{3s}, \qquad E_{nL} - E_{n'L'} = \varepsilon_{nL} - \varepsilon_{n'L'}.$$

On peut montrer (5) que pour les faibles énergies de l'électron incident la seule considération des états nP de l'atome donne l'expression correcte de la polarisation. Dans le cas du sodium l'état $3p$ seul donne 98 % de celle-ci. On peut généraliser ce résultat et montrer que la considération des états np inclut pour les voies ouvertes les interactions en $1/r^4$ asymptotiquement.

Dans les calculs qui ont été faits seuls les couplages $3s$-$3p$ ont été retenus.

Les phénomènes d'échange, c'est-à-dire les termes intégraux entre l'électron de collision et le noyau ont été négligés. Il avait déjà été constaté dans le cas de l'énergie nulle que ceux-ci modifiaient par la section totale. N'ont été retenus que les termes d'échange entre l'électron de collision et l'électron de valence.

La résolution numérique a été faite par iterations successives, les équations sont de la forme $\mathcal{L}\vec{F} = W\vec{F}$, où W est un opérateur intégral et $\mathcal{L}$ un opérateur différentiel. On résoud $\mathcal{L}\vec{F}^{(0)} = 0$, puis

$$\mathcal{L}\vec{F}^{(n+1)} = W\vec{F}^{(n)}.$$

Une fois ces équations résolues pour chaque valeur de L^T et de S^T on obtient alors la matrice de réactance R^{L^T, S^T} :

$$F_{ij}^{L^T S^T} \sim \sin\left(k_i r - l_i\frac{\pi}{2}\right)A_{ij} + \cos\left(k_i r - l_i\frac{\pi}{2}\right)B_{ij},$$

$$R^{L^T S^T} = k^{\frac{1}{2}} B A k^{\frac{1}{2}},$$

i est un indice représentant $nLkl$ et j un indice représentant un choix de conditions initiales.

Pour accélérer le processus de convergence, une méthode variationnelle introduite par Seaton dans le cas d'une seule équation a été généralisée au cas ou F est un vecteur.

Les équations de collision pouvant être déduites d'une expression variationnelle, on peut l'utiliser pour calculer une matrice R_n^V approchée

à partir des $n+1$ itérées $F^{(0)}, F^{(1)}, \ldots, F^{(n)}$ qui doit variationnellement être meilleure que la matrice R_n calculée à partir de l'itérée $F^{(n)}$.

Les $F^{(n)}$ étant calculées avec les conditions initiales à l'origine fixes on considère comme fonctions d'essai :

$$F_t^{(0)} = F^{(0)} C^{(0)}, \qquad \text{soit} \quad F_{t,ij}^{(0)} = \sum_k F_{ik}^{(0)} C_{kj}^{(0)};$$

$$F_t^{(1)} = F^{(1)} C^{(0)} + F^{(0)} C^{(1)},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$F_t^{(n)} = F^{(n)} C^{(0)} + F^{(n-1)} C^{(1)} + \ldots + F^{(0)} C^{(n)},$$

les fonctions $F_t^{(k)}$ vérifiant aussi $\mathcal{L} F_t^{(k)} = W F_t^{(k-1)}$.

On n'astreint plus les $F_t^{(k)}$ à vérifier les conditions initiales données à l'exception de $F_t^{(n)}$, ce qui impose aux matrices une seule condition $\sum_{k=0}^{n} C^{(k)} = 1$. Les matrices $C^{(k)}$ sont alors déterminées variationnellement et de $F_t^{(n)}$ ainsi obtenue on tire la matrice R_n^V. L'application de ce principe a été très utile en particulier pour $L^T = 1$ où les itérations ne convergent pas à proprement parler. Les itérations présentent un caractère net d'instabilité. Toutefois lorsque deux itérations n et n' donnent une matrice R_n, $R_{n'}$ symétrique, R_n est un peu différent de $R_{n'}$ et en outre ces matrices sont peu différentes des matrices R_n^V symétriques.

TABLEAU I.

k_s^2.	$\delta^{L^T,0}_{s-s}$.	$\delta^{L^T,1}_{s-s}$.	$\delta^{L^T}_{s-s}$.	$Q^{L^T}_{s-s}$.	$\delta^{L^T,0}_{s\to p}$.	$\delta^{L^T,1}_{s\to p}$.	$\delta^{L^T}_{s-p}$.	$Q^{L^T}_{s\to p}$.
				$L^T = 0$.				
0,145......	1,76	27,5	2,98	19,6	0,007	0	0,002	0,002
0,150......	1,52	26,6	2,72	20,2	0,029	0	0,010	0,007
0,1608.....	1,02	24,5	2,22	18,3	0,114	0	0,036	0,029
0,4........	0,94	8,1	0,175	6,3	0,60	0,002	0,517	0,45
				$L^T = 1$.				
0,145......	31,6	68,6	5,02	59,2	18,8	1,6	11,34	5,9
0,150......	23,3	64,2	4,08	54,6	19,1	2,5	12,42	6,7
0,1608.....	16,6	56,2	3,06	46,3	18,4	2,8	11,68	6,7
0,4........	5,23	12,1	0,51	13,3	7,2	2,0	3,26	3,3
				$L^T = 2$.				
0,145......	85,27	24,11	41,90	40,2	3,90	0,00	0,58	0,97
0,15.......	79,32	22,55	42,52	36,8	12,71	0,00	1,99	3,2
0,1608.....	53,91	23,45	41,80	31,1	24,44	0,01	5,39	6,1
0,4........	11,29	12,71	9,95	12,4	10,53	0,78	8,88	3,2
				$L^T = 3$.				
0,15.......	11,62	12,70	12,80	15,4	0,14	0,16	0,20	0,16
0,1608.....	14,44	17,06	14,20	16,4	0,76	2,04	1,15	1,70
0,4........	14,64	2,68	7,86	5,67	11,42	7,45	13,80	8,43
				$L^T = 4$.				
0,4........	6,28	4,55	5,68	4,99	10,06	11,28	11,14	10,97

Les sections partielles Q^{L_T} se calculent alors à partir des matrices $R^{L_T S_T}$. On pose

$$Q^{L_T}_{s-s} = \frac{1}{4}\,\delta^{L_T,0}_{s-s} + \frac{3}{4}\,\delta^{L_T,1}_{s-s},$$

$Q^{L_T}_{s-s}$ désignant la section élastique partielle, l'atome restant dans l'état $3s$. De même

$$Q^{L_T}_{s\to p} = \frac{1}{4}\,\delta^{L_T,0}_{s\to p} + \frac{3}{4}\,\delta^{L_T,1}_{s\to p},$$

$Q^{L_T}_{s\to p}$ désignant la section inélastique partielle correspondant à la transition $3s \to 3p$. $\delta^{L_T}_{s-s}$ et $\delta^{L_T}_{s\to p}$ sont les sections de choc sans échange.

On obtient alors le tableau I (unités de Hartree).

On obtient aussi pour les sections totales :

k_s^2.	Q_T^E.	Q_T^{SE}.	Q_T^{EX}.
0,15	140	77	250-300
0,1608	130	86	250
0,4	95	95	200

Q_T^E avec échange, Q_T^{SE} sans échange, Q_T^{EX} section expérimentale [(6), (7)] et pour les sections inélastiques :

k_s^2.	Q_{in}^E.	Q_{in}^{SE}.	Q_{in}^{EX} (8).
0,15	10,3	14,6	5
0,1608	14,7	18,5	10
0,4	50	61	50

Le désaccord entre les calculs et les expériences paraît du même ordre que dans le cas du lithium (3) et paraît rendre nécessaire la poursuite d'expériences et de calculs plus précis.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) Ce travail a été fait en partie à New York University sous les auspices de l'Atomic Energy Commission et terminé à l'Observatoire de Meudon.

(2) A. Salmona, *Cahiers de Physique*, 160, 1963, p. 465.

(3) E. M. Karule et R. K. Peterkop, *Optika Spectroscopia*, 16, 1964, p. 519.

(4) A. Salmona et M. J. Seaton, *Proc. Phys. Soc.*, 77, 1961, p. 617.

(5) B. H. Bransden, A. Dalgarno, T. L. John et M. J. Seaton, *Proc. Phys. Soc.*, 71, 1958, p. 877.

(6) R. B. Brode, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 673.

(7) J. Perel, P. Englander et B. Bederson, 128, 1962, p. 1148.

(8) G. Haft, *Z. Physik.*, 82, 1933, p. 73.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés d'un monocristal de* FeNi *ordonné dans un champ magnétique dirigé selon un axe ternaire.* Note (*) de MM. **Jean Paulevé, Karl Krebs, André Chamberod** et **Jean Laugier**, présentée par M. Louis Néel.

L'alliage FeNi monocristallin, ordonné par irradiation aux neutrons dans un champ magnétique dirigé selon un axe ternaire, garde macroscopiquement la symétrie cubique. Ses propriétés magnétiques s'interprètent en le considérant comme formé d'un système de cristallites quadratiques orientés selon les trois axes quaternaires selon le mécanisme proposé par L. Néel. On en déduit les constantes d'anisotropie P_1 et P_2 de ces cristallites et leur évolution au cours de la mise en ordre.

Nous avons mis précédemment en évidence la formation, dans l'alliage fer-nickel à 50 % d'un ordre du type Au Cu en dessous de 320°C ([1]). Une interprétation théorique des propriétés magnétiques particulières de cet alliage ordonné était proposée par L. Néel ([2]) et concordait de façon satisfaisante avec les résultats expérimentaux obtenus sur un disque monocristallin taillé selon un plan (110) et irradié aux neutrons dans un champ magnétique dirigé selon un axe quaternaire ([3]).

L'étude sur les disques ne pouvant donner tous les renseignements souhaitables, nous l'avons complétée par celle de sphères monocristallines. Celles-ci sont irradiées aux neutrons en pile piscine dans un champ magnétique de 5 000 Oe ([4]). Nos équipements nous permettent la mise en place et l'orientation précise à distance de ces sphères devenues radioactives dans une balance de torsion pour les mesures d'anisotropie, ou dans les porte-échantillons destinés à l'irradiation.

Les résultats exposés ici ont été obtenus par irradiation d'une sphère monocristalline de 6 mm de diamètre, dans un champ magnétique dirigé selon un axe ternaire, à la température de 295°C. L'irradiation a eu lieu dans la pile piscine Siloé dans un flux instantané de $12,3.10^{13}$ n/cm².s dont $1,6.10^{13}$ n/cm².s d'énergie supérieure à 1 MeV et $1,7.10^{13}$ n/cm².s d'énergie comprise entre 10^4 et 10^6 eV. Les constantes d'anisotropie étaient déterminées par deux mesures à la balance de torsion : l'une dans un plan (100), l'autre dans un plan (111).

Les dimensions des domaines ordonnés cohérents ont été évaluées à partir de l'examen des raies de surstructure observées aux rayons X sur cette même sphère de 6 mm à l'aide d'un dispositif de double diffraction ([5]). La comparaison des largeurs intégrales des raies de surstructure à celle des raies fondamentales est, de ce fait, assez difficile. On en déduit les dimensions moyennes L des domaines par la formule de Sherrer :

$$L = \frac{\lambda}{\Delta 2\theta . \cos\theta},$$

λ, longueur d'onde (cobalt K_α); $\Delta 2\theta$ largeur intégrale des raies de surstructure; θ, angle de Bragg théorique.

L'énergie d'anisotropie magnétique W du monocristal garde la symétrie cubique et peut s'écrire

$$W = K_0 + K_1(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \alpha^2\gamma^2) + K_2\alpha^2\beta^2\gamma^2,$$

α, β, γ étant les cosinus directeurs de l'aimantation macroscopique par rapport aux axes quaternaires du cristal. Les valeurs de K_1, K_2 et L en fonction de l'irradiation sont données sur la figure 1. On note très rapidement le changement de signe de K_1 par rapport au cristal non ordonné et les axes ternaires deviennent de facile aimantation.

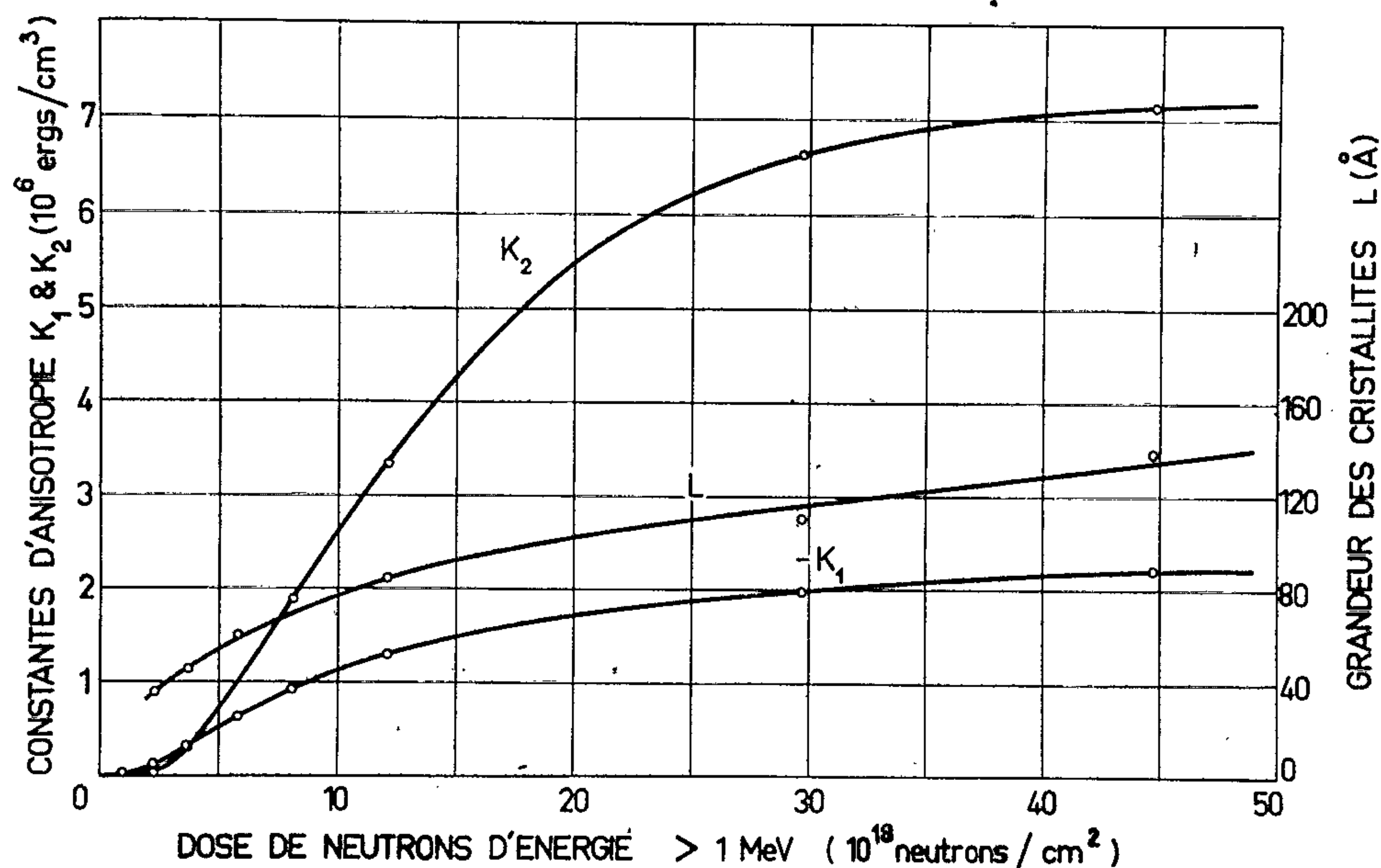


Fig. 1. — Constantes d'anisotropie macroscopiques et dimension des cristallites ordonnés d'un monocristal de FeNi irradié dans un champ magnétique de direction [111] à 295°C.

La théorie de Néel ([2]) prévoit dans le cas d'un champ magnétique de traitement parallèle à l'axe ternaire du cristal une expression de l'énergie qui ne contient que le terme K_1. La présence d'un terme K_2, très important puisqu'il peut dépasser $3K_1$, peut s'expliquer en prenant une expression plus complète de l'énergie d'anisotropie des cristallites quadratiques qui constituent le monocristal.

Dans ce calcul, nous retiendrons les deux premiers termes de l'énergie magnétocristalline d'un cristallite quadratique que nous écrirons

$$W = P_1 \sin^2\psi + P_2 \sin^4\psi,$$

en désignant par ψ l'angle de l'aimantation avec l'axe quaternaire. Les trois types de cristallites étant équivalents dans le cas particulier

étudié ici, les constantes P_1 et P_2 sont les mêmes pour chacun d'eux et leurs volumes égaux. En reprenant sur ces bases le calcul de L. Néel, la densité d'énergie magnétocristalline doit alors s'écrire

$$E_{C1} = -(P_1 + 2P_2)\left(\alpha^2 + \frac{16}{\pi^3}\alpha\lambda_1\right) + P_2\left(\alpha^4 + \frac{32}{\pi^3}\alpha^3\lambda_1\right)$$

pour les cristallites de la catégorie 1, avec les expressions équivalentes pour les autres catégories. On obtient alors pour le monocristal une anisotropie à symétrie cubique dans laquelle

$$K_1 = \frac{64}{3\pi^6}\frac{1}{C}\left(-2P_1^2 - 4P_1P_2 - \frac{\pi^6}{32}CP_2 - \frac{8}{3}P_2^2\right),$$

$$K_2 = \frac{64}{3\pi^6}\frac{1}{C}\left(-\frac{32}{3}P_2^2 - 12P_1P_2\right),$$

avec

$$C = \frac{H_T J_S}{16} + \frac{\pi J_S^2}{12} + \frac{\pi^2 N J_S^2}{32}\frac{a_0^2}{L^2},$$

H_T étant la projection du champ sur J_S aimantation à saturation, N le coefficient de champ moléculaire, a_0 la distance entre atomes proches voisins et L la dimension des cristallites.

En utilisant les valeurs de L que nous avons déterminées, nous pouvons calculer les valeurs des constantes d'anisotropie P_1 et P_2 (*fig.* 2) d'un cristallite quadratique sachant que P_1 est positif comme le montrent les études faites en appliquant le champ de traitement selon un axe quater-

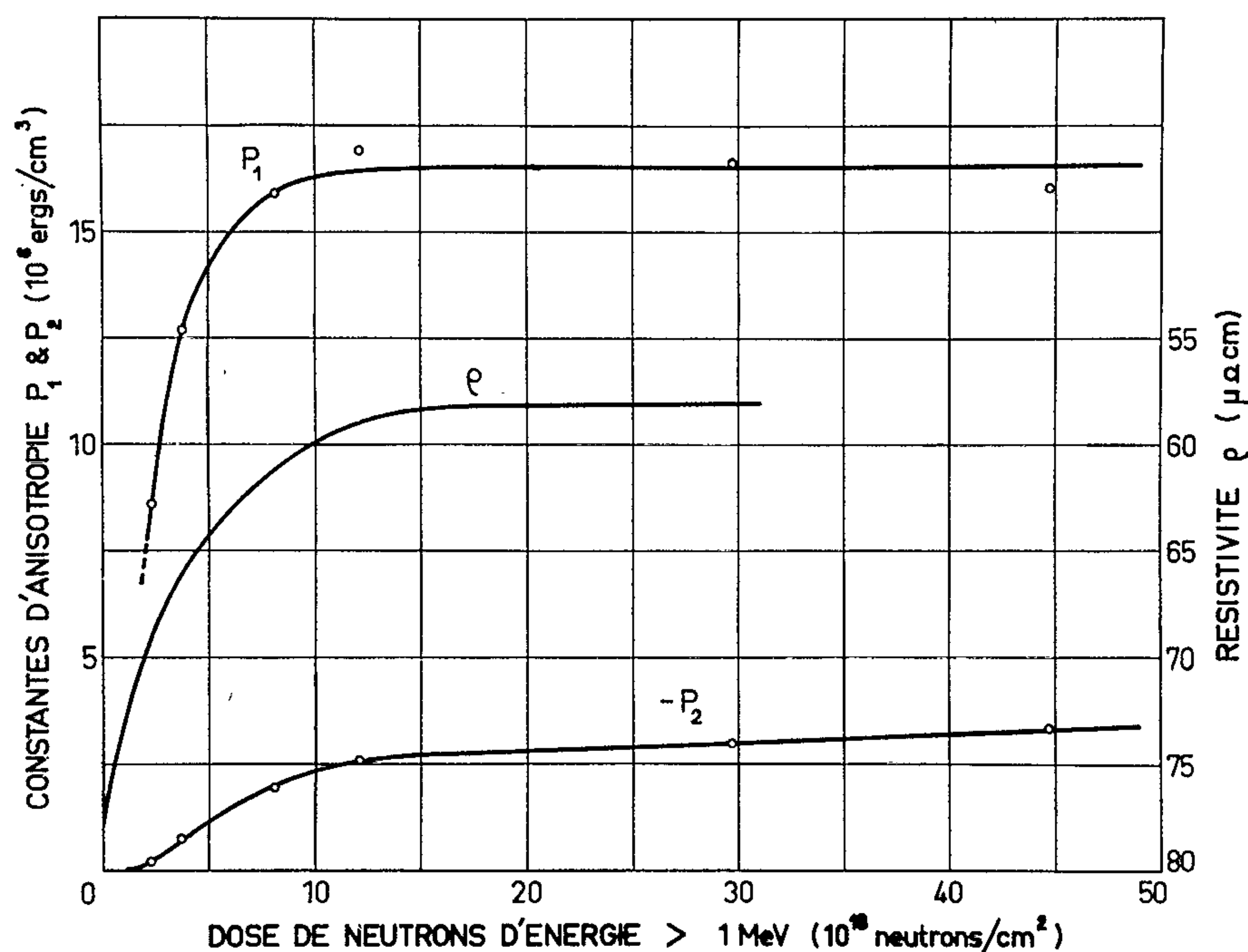


Fig. 2. — Constantes d'anisotropie calculées d'un cristallite quadratique de FeNi ordonné.

naire du cristal ([3]). On voit que les valeurs très importantes observées pour K_2 peuvent, selon ce modèle, s'expliquer en introduisant une constante d'anisotropie P_2 qui reste faible devant P_1.

L'étude de la cinétique de la mise en ordre montre que P_1 atteint assez rapidement une valeur limite. Ce résultat est tout à fait en accord avec les études de Marchand ([6]) sur la variation de la résistance électrique de ce même alliage pendant la mise en ordre (*fig.* 2). Ces deux phénomènes étant liés au degré d'ordre, on peut en conclure que celui-ci atteint rapidement sa valeur limite dans les domaines ordonnés tandis que les dimensions de ceux-ci continuent à croître. C'est cette croissance qui se répercute longtemps sur les valeurs de K_1 et K_2 du macrocristal par suite de son influence sur les couplages entre cristallites, tandis qu'elle n'intervient pratiquement plus sur les valeurs de la résistance électrique car les dimensions des domaines ordonnés sont déjà supérieures au libre parcours moyen des électrons.

On note également que P_2 commence à croître plus tardivement que P_1, ce qui peut s'interpréter en admettant que le terme P_2 résulte d'interactions à plus longue distance que celles qui donnent P_1.

Les études de diffraction de rayons X montrent également que le paramètre d'ordre à longue distance S est voisin de 0,4, valeur assez peu élevée, car nous sommes près de la température critique d'ordre.

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) J. Paulevé, D. Dautreppe, J. Laugier et L. Néel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 965.
([2]) L. Néel, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2917.
([3]) J. Laugier, J. Paulevé et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3340.
([4]) J. Paulevé, A. Marchand et A. Blaise, *Rapport C. E. A.*, R 2530, 1964.
([5]) J. Laugier, P. Debrenne et M. Pluchery, *Note C. E. A.*, n° 429, 1963.
([6]) A. Marchand, J. Paulevé et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2987.

(*Laboratoire de Physique du Solide du Centre d'Études nucléaires,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

MAGNÉTISME. — *Influence des impuretés sur le traînage magnétique du fer irradié aux neutrons rapides.* Note (*) de MM. **Pierre Vigier** et **Pierre Moser**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude par traînage magnétique du fer pollué irradié aux neutrons rapides à 77°K montre diverses modifications des caractéristiques des bandes. L'existence de phénomènes particuliers liés au nickel est signalée.

L'étude par traînage magnétique [(1), (2)] des défauts ponctuels créés par irradiation aux neutrons à 77°K dans du fer pur a déjà conduit à l'observation de plusieurs bandes, simples ou multiformes [(3), (4), (5)]; les bandes I, II, III et IV sont attribuées respectivement à la réorientation des interstitiels, des di-interstitiels, d'associations d'interstitiels et de complexes de lacunes; la bande V est visible après un recuit à 800°K. L'objet de cette Note est d'indiquer les modifications des caractéristiques de ces bandes résultant de la présence de traces d'impuretés (Sb, Be, Pt, Ni, Co) en concentration inférieure à 1 % ajoutées à du fer préalablement purifié par fusion de zone.

Bande I. — L'amplitude de traînage est diminuée par l'introduction d'impureté.

L'énergie moyenne de réorientation, liée à la température à laquelle la bande se situe, n'est pas modifiée si l'impureté a un rayon voisin de celui du fer (Ni, Co), mais diminue si le fer est pollué par des impuretés de plus petit rayon (Be) et augmente dans le cas contraire (Sb, Pt).

Lorsque le fer contient du nickel, une nouvelle bande I′ située vers 78°K (*fig.* 1) se développe puis se recuit au cours d'un traitement thermique isochrone (30 mn, 5 degrés); son amplitude maximale observée après un palier à 120°K est sensiblement égale à celle de la bande I du fer pur obtenue dans les mêmes conditions d'irradiation. Le défaut correspondant qui se réoriente avec une énergie d'activation de $0{,}18 \pm 0{,}02$ eV est très bien défini car sa largeur de spectre ($K \simeq 3$) est remarquablement étroite par rapport à celle rencontrée dans le fer pur.

Bande II b. — L'amplitude de traînage, peu modifiée par l'addition de Be, diminue fortement en présence de Pt ou Sb.

L'énergie moyenne de réorientation change peu en présence de Co ou de Pt mais diminue en présence de Be et augmente par addition de Sb.

Le recuit de cette bande, par rapport au fer pur, est accéléré en présence de Sb et retardé en présence de Be (*fig.* 2).

L'introduction de nickel dans le fer conduit à observer, par traitement thermique isochrone, la formation puis le recuit d'une bande nouvelle située vers 106°K (*fig.* 3); son amplitude maximale pour une concentration de 0,07 % est 2,5 fois plus grande que celle d'une bande II relative à un échantillon de fer pur irradié dans les mêmes conditions; le défaut

correspondant est bien défini (K compris entre 3 et 4); son énergie d'activation de réorientation est de 0,25 eV et celle de guérison 0,4 eV.

Ces expériences partielles semblent indiquer une corrélation entre les énergies de réorientation et de guérison du défaut piégé et la taille de

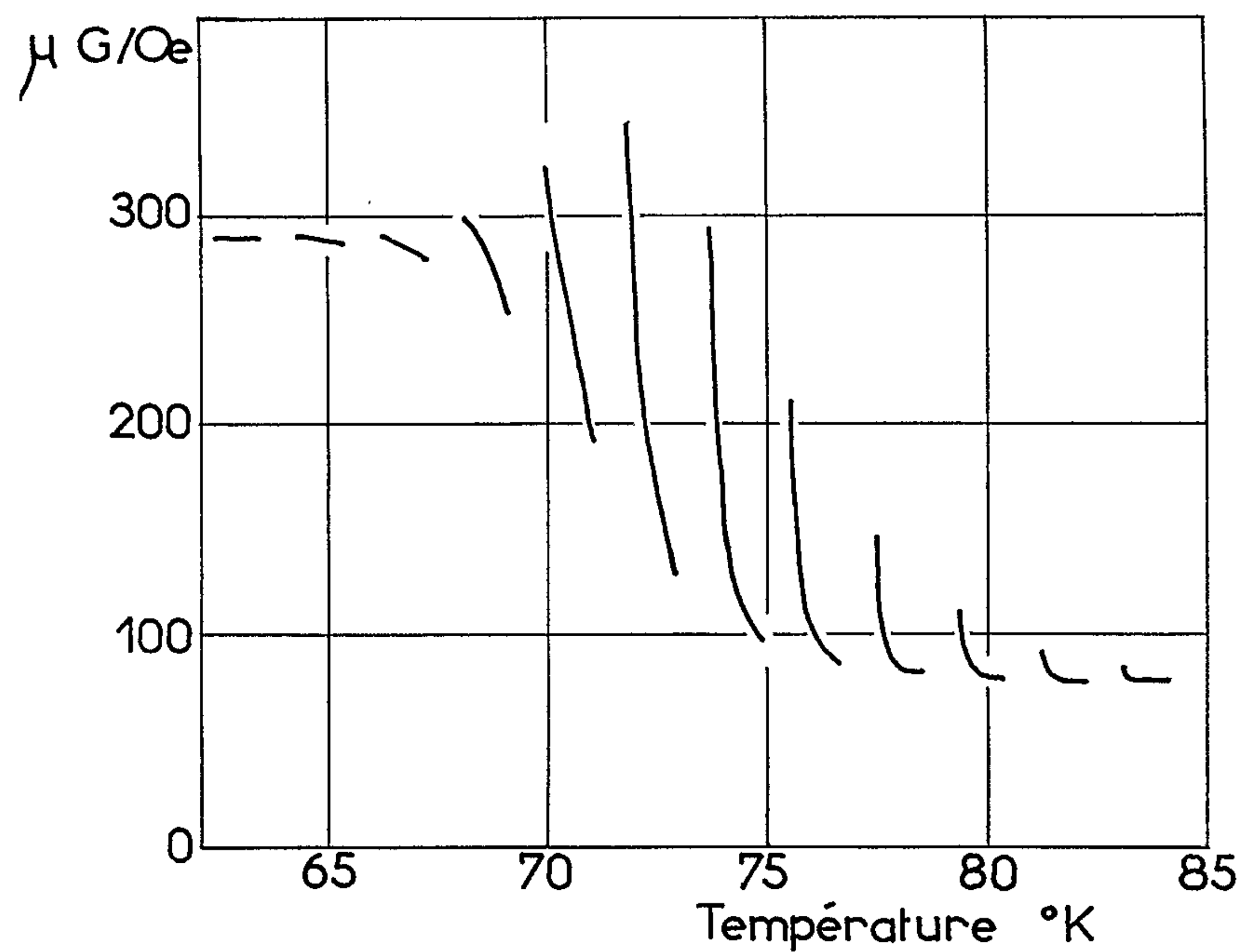


Fig. 1. — Bande de traînage I′ apparaissant après un recuit de 30 mn à 123°K dans un fer contenant 0,07 % de nickel.
[Pour la signification de cette figure, *voir* (4).]

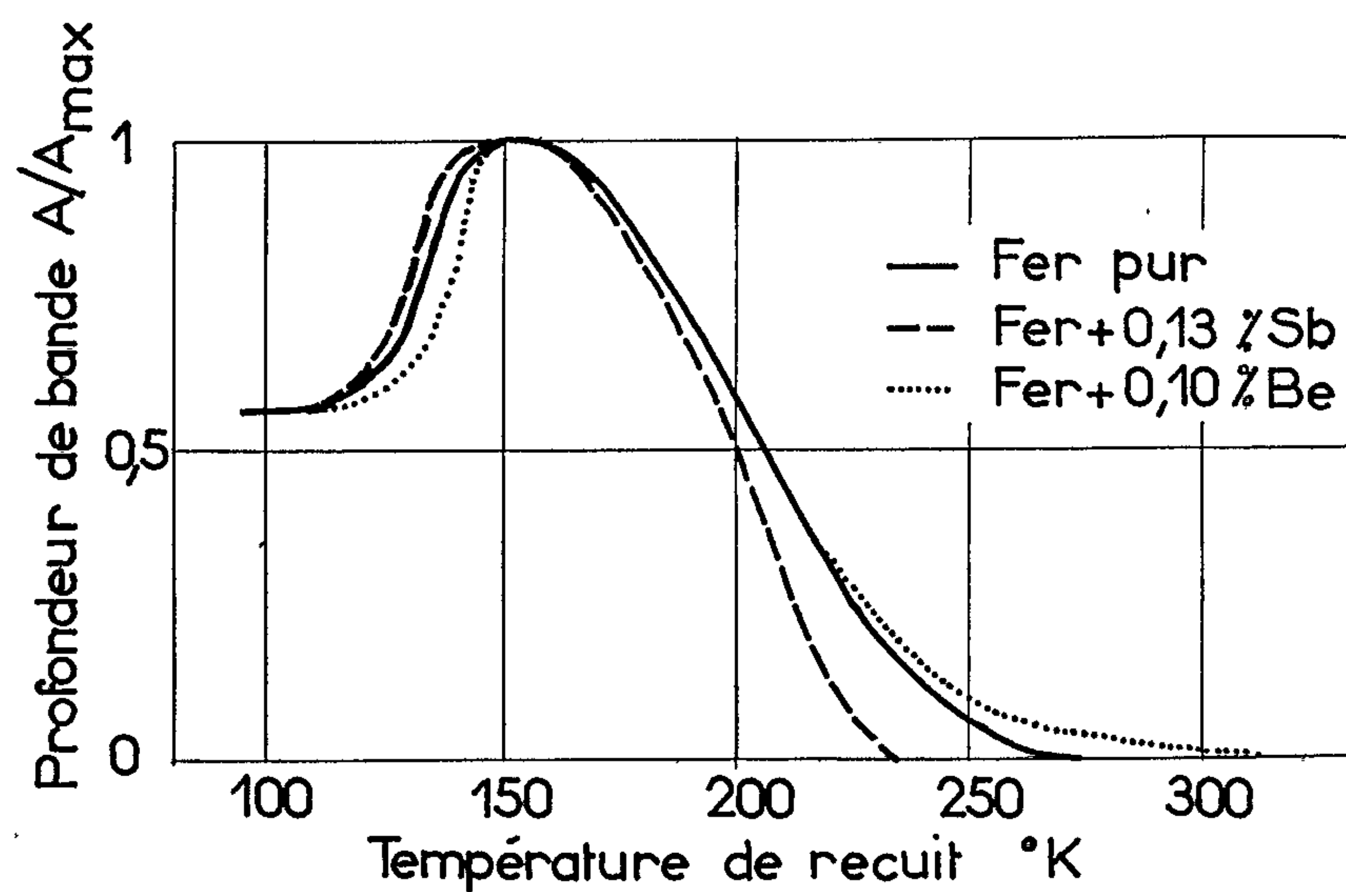


Fig. 2. — Variation de la concentration du défaut correspondant à la bande II_b au cours d'un recuit isochrone (les courbes sont normalisées).

l'impureté. Les effets créés par la présence de nickel seront précisés prochainement [6].

Autres bandes. — Les bandes III existent mais sont généralement moins bien définies; les impuretés augmentent la largeur du spectre des énergies de réorientation.

Les bandes IV *a*, *b* et *c* qui sont bien distinctes dans le cas du fer pur restent distinctes en présence de Co, mais sont moins nettes en présence de Sb. Elles sont remplacées par une bande unique, très profonde, si le

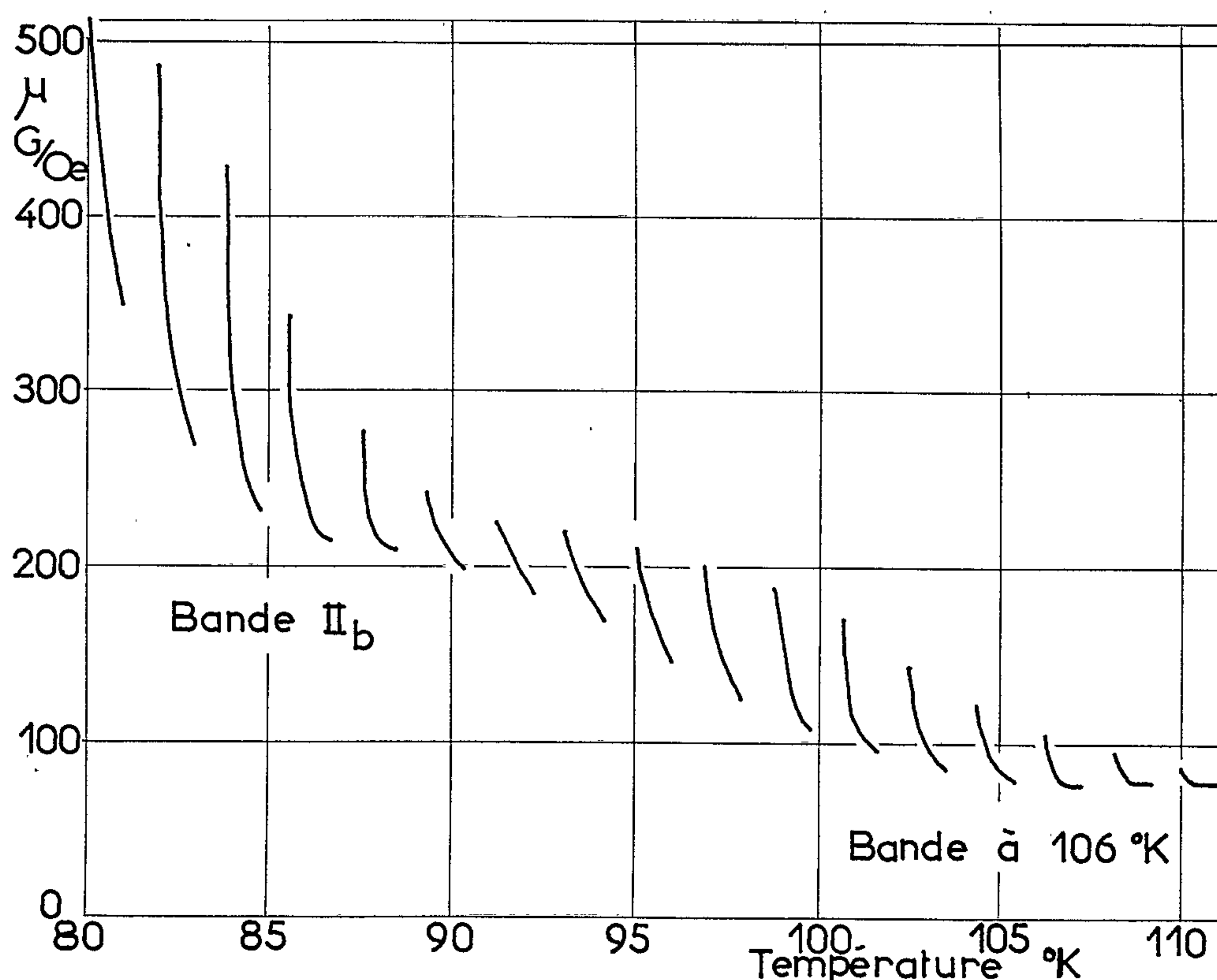


Fig. 3. — Bande de traînage à 106°K apparaissant après un recuit de 30 mn à 138°K dans un fer contenant 0,07 % de nickel.

fer est pollué par Be, Pt, Ni; le béryllium provoque en plus un déplacement de cette bande unique vers une température plus élevée. Ces bandes IV sont attribuées à la réorientation de couples élémentaires lacunes-impureté susceptibles de se réorienter. L'anisotropie de ces couples, fonction de la nature de l'impureté, conduirait à des bandes plus ou moins profondes.

La bande V obtenue après un traitement de 5 h à 800°K est attribuée à un édifice simple de lacunes; un long séjour (100 à 200 jours) à température ambiante avant le recuit à 800° augmente considérablement la profondeur de cette bande. Les impuretés ont sensiblement le même effet

sur la bande V que sur la bande IV : la profondeur en est augmenté par Co, Pt, Ni, diminuée par Sb, et Be déplace cette bande de 40° vers une température plus élevée.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 249.
(2) P. Brissonneau, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, n° 1, 1958, p. 22.
(3) P. Moser, D. Dautreppe et P. Brissonneau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3963.
(4) P. Moser et D. Dautreppe, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 516.
(5) P. Moser, *Thèse* (sous presse).
(6) P. Vigier, V. Hivert, P. Moser et E. Bonjour, *Comptes rendus*, 260, 1965.

(*Centre d'Études nucléaires*, B. P. 269, *Grenoble, Isère*.)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Résultats numériques concernant les guides d'ondes chargés à section rectangulaire.* Note (*) de MM. **Georges Cornet** et **Gaston Raoult**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'expression théorique de l'équation de la dispersion des ondes électromagnétiques dans les guides chargés à section rectangulaire a été donnée [1] sous la forme d'un déterminant infini. C'est l'exploitation numérique d'une telle équation et sa confrontation avec les résultats expérimentaux qui fait l'objet de la présente Note.

Équation de la dispersion. — Nous avons utilisé des paramètres réduits, en rapportant les grandeurs au pas D, ce qui permet de donner, outre la loi de dispersion d'un guide, celle de tous les guides homothétiques de celui-ci. Nous avons posé

$$X = \frac{D}{\lambda_g}, \qquad Y = \frac{D}{\lambda}, \qquad \Delta = \frac{D}{2d}, \qquad A_1 = \frac{a}{D}, \qquad A_2 = \frac{A-a}{D}, \qquad B = \frac{D}{2b}.$$

Les expressions des Z^l_{pq} s'écrivent alors :

$$Z^1_{pq} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} -nq\Delta B (X+m)^2 F(m, p, q) + \delta_{pq} n \frac{p\pi^2}{2} B\, G(p)$$

$$Z^2_{pq} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} (Y^2 - n^2 B^2)(X+m)^2 F(m, p, q) - \delta_{pq} \xi \frac{\pi^2}{2\Delta} (Y^2 - n^2 B^2)\, G(p),$$

$$Z^3_{pq} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} pq\Delta^2 [Y^2 - (X+m)^2] F(m, p, q) - \delta_{pq} \frac{\pi^2}{2\Delta} (Y^2 - p^2\Delta^2)\, G(p),$$

$$Z^4_{pq} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} -np\Delta B (X+m)^2 F(m, p, q) + \delta_{pq} n \frac{p\pi^2}{2} B\, G(p),$$

avec

$$F(m, p, q) = \frac{\Xi}{[(X+m)^2 - p^2\Delta^2][(X+m)^2 - q^2\Delta^2]} T;$$

$$\Xi = \begin{cases} 1 - \cos\frac{\pi}{\Delta}(X+m) & \text{si } p \text{ et } q \text{ sont pairs,} \\ i\sin\frac{\pi}{\Delta}(X+m) & \text{si } p \text{ est pair, } q \text{ est impair,} \\ -i\sin\frac{\pi}{\Delta}(X+m) & \text{si } p \text{ est impair, } q \text{ est pair,} \\ 1 + \cos\frac{\pi}{\Delta}(X+m) & \text{si } p \text{ et } q \text{ sont impairs.} \end{cases}$$

Pour un mode S,

$$T = \frac{\operatorname{tg}\pi A_1\sqrt{R_1}}{\sqrt{R_1}}.$$

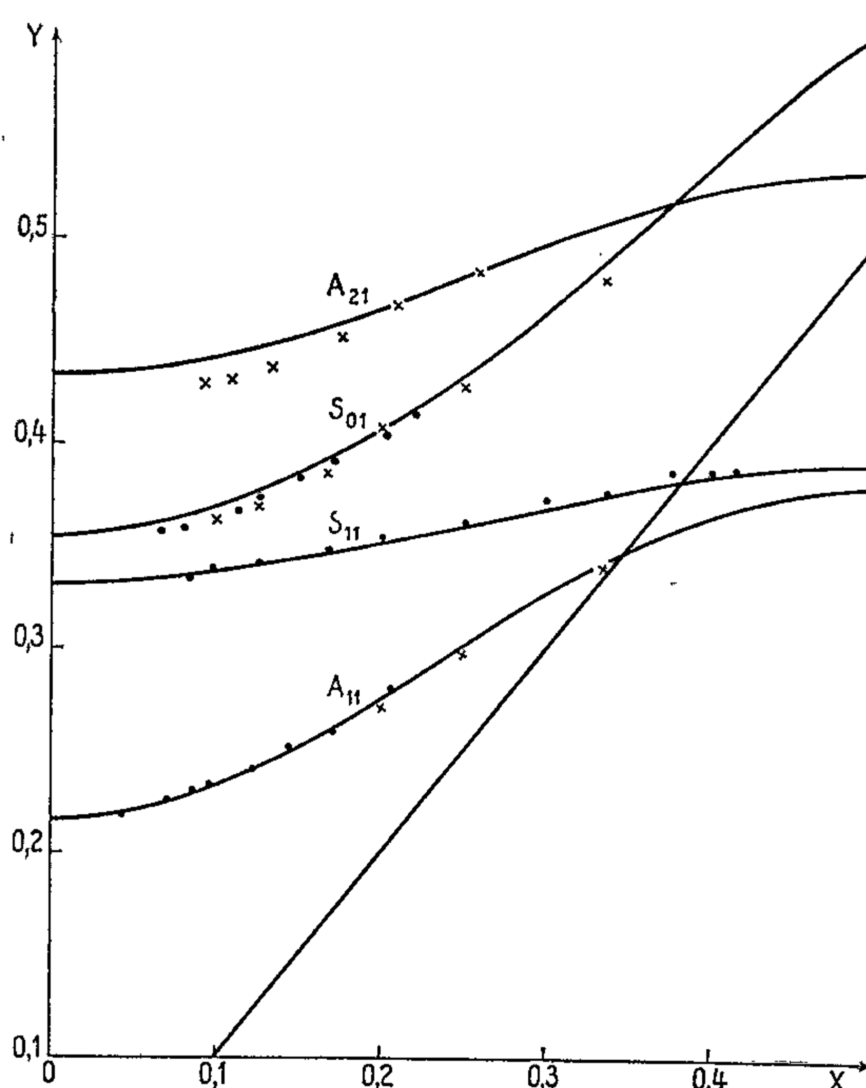
Pour un mode A,

$$T = -\frac{\cotg \pi A_1 \sqrt{R_1}}{\sqrt{R_1}}, \qquad \text{avec} \quad R_1 = Y^2 - n^2 B^2 - (X + m)^2;$$

$$G(p) = \frac{\cotg \pi A_2 \sqrt{R_2}}{\sqrt{R_2}}, \qquad \text{avec} \quad R_2 = Y^2 - n^2 B^2 - p^2 \Delta^2.$$

L'étude purement théorique d'une telle équation montre que la fonction $Y = Y(X)$ est paire et périodique de période 1. Il suffit donc de l'étudier numériquement pour X compris entre 0 et 1/2.

D'autre part, un mode de propagation se distinguera par la lettre S ou A, suivi de deux indices *n* et *i*. L'indice *n*, positif ou nul, indique le nombre de fuseaux des champs E_x ou H_y suivant la largeur du guide; l'indice *i*, strictement positif, indique le numéro d'ordre de la racine du déterminant de la dispersion.



Étude numérique. — Les calculs ont été programmés et effectués sur machine électronique (2) pour des guides de dimensions arbitraires données par $A_1 = 1{,}325$, $A_2 = 1$, $B = 0{,}217$, $\Delta = 1$.

Les courbes ont été tracées, par points, pour les premiers modes de propagation, de la manière suivante : pour une valeur de X comprise entre 0 et 1/2, on calcule la valeur du déterminant pour plusieurs valeurs de Y. Par interpolation, on obtient ainsi la valeur de Y qui annule le déterminant; celui-ci est limité, bien entendu, dans l'approximation d'ordre *k*, à un déterminant de *k* lignes et *k* colonnes, chaque élément étant obtenu par une sommation sur *m*, *m* variant de $-k$ à $+k$. Pour

quelques valeurs de X, nous avons d'abord étudié comment varie la valeur de la racine Y du déterminant lorsque son ordre augmente. Nous avons pu constater, en ayant fait varier k de 1 à 9 que les racines sont des fonctions rapidement convergentes de k. Plus précisément, la variation relative de la racine lorsque k passe de 3 à 9 n'excède jamais 1/300. En conséquence, nos calculs ont été poursuivis au moyen de déterminants d'ordre 3.

Étude expérimentale. — L'étude expérimentale du guide corrugué a été faite ([3]) par des méthodes de résonance dans deux domaines de fréquences différents.

A 3 cm de longueur d'onde, les mesures ont été faites par l'étude de l'énergie réfléchie dans une cavité parallélépipédique possédant une sonde mobile. Les dimensions transversales variables du piston de la cavité étudiée ont été obtenues grâce à un bain de mercure.

A 8 mm de longueur d'onde, les phénomènes de capillarité interdisant une telle méthode, les mesures ont été faites par l'observation de l'énergie transmise par la cavité. Celle-ci était constituée par un empilement successif de cavités élémentaires, assemblées et brasées.

Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux. — Les graphes ci-dessus permettent de constater que l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant.

Les courbes sont théoriques; les croix et les points représentent des valeurs expérimentales obtenues respectivement avec la première et la seconde méthode.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) G. Cornet et G. Raoult, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6096.

(2) Laboratoire de Calcul numérique, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

(3) Compagnie L. T. T., Montrouge.

(*Laboratoire de Radioélectricité, Faculté des Sciences,*
3, *avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude numérique relative à l'opérateur de Fokker-Planck.* Note (*) de Mme **Gabrielle Berthomieu**, présentée par M. André Lallemand.

Application numérique du problème de valeurs propres et fonctions propres de l'opérateur de Fokker-Planck linéarisé, étudié dans une Note précédente, au cas d'une fonction de distribution isotrope.

L'étude de l'opérateur de collision linéarisé de l'équation de Fokker-Planck faite dans une Note précédente (1) conduit à considérer une suite d'opérateurs J_l associés aux divers ordres d'anisotropie du développement de la fonction de distribution des particules en fonctions sphériques.

L'opérateur J_0 est défini par la relation

$$J_0(\Phi) = 8\pi f_0 \Phi + \frac{1}{2}\left[\overrightarrow{\overrightarrow{\nabla\nabla}} f_0 \Phi : \overrightarrow{\overrightarrow{\nabla\nabla}}(f_0 \star |v|) + \overrightarrow{\overrightarrow{\nabla\nabla}} f_0 : \overrightarrow{\overrightarrow{\nabla\nabla}}(f_0 \Phi \star |v|)\right];$$

$$f_0 = e^{-v^2}; \qquad \Phi \in \mathcal{L}^2(e^{-v^2}\underline{dv}).$$

Pour le produit scalaire défini dans l'espace $\mathcal{L}^2(e^{-v^2}\underline{dv})$ par la relation

$$\langle \Phi, \psi \rangle = \int e^{-v^2} \Phi \overline{\psi}\, \underline{dv},$$

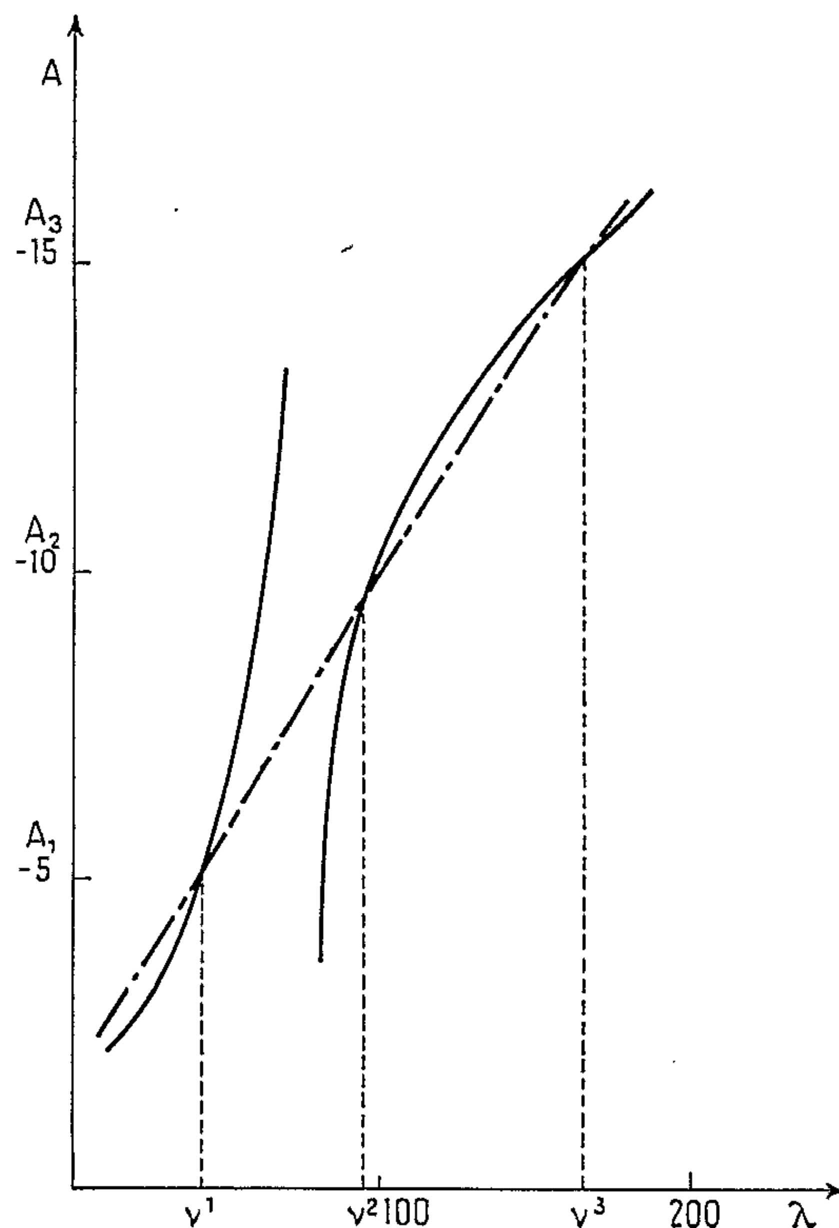


Fig. 1.

l'opérateur J_0 est symétrique. D'autre part, l'opérateur $(J_0 - 8\pi f_0)$ est négatif, soit

$$\langle (J_0 - 8\pi f_0)\Phi, \Phi \rangle \leq 0,$$

1 et v^2 appartiennent au noyau de l'opérateur.

On forme le système différentiel associé à J_0 en faisant $l = 0$ dans le système général ([1]). On simplifie le système obtenu en introduisant les variables A, B

$$\frac{dX}{d\omega} = Y,$$

$$\frac{dY}{d\omega} = \frac{\beta(\omega)}{\omega} Y + 8\pi\alpha(\omega)\left[\nu_0^{\mathrm{P}} X + \frac{A}{\omega} + \left(\frac{2}{3}\omega^2 - 1\right) B\right],$$

$$\frac{dA}{d\omega} = \omega^2\left(\frac{2\omega^2}{3} - 1\right) X,$$

$$\frac{dB}{d\omega} = -X\omega;$$

$$A = \frac{1}{4\pi}\left(A_0 - \frac{2}{3}\omega^2 B_0\right); \qquad B = \frac{D_0}{4\pi\omega}; \quad \nu^{\mathrm{P}} = \frac{8\pi - \lambda_0^{\mathrm{P}}}{8\pi} > 0.$$

C'est un système différentiel linéaire homogène du 1er ordre de quatre équations à quatre inconnues. Les solutions dépendent de quatre para-

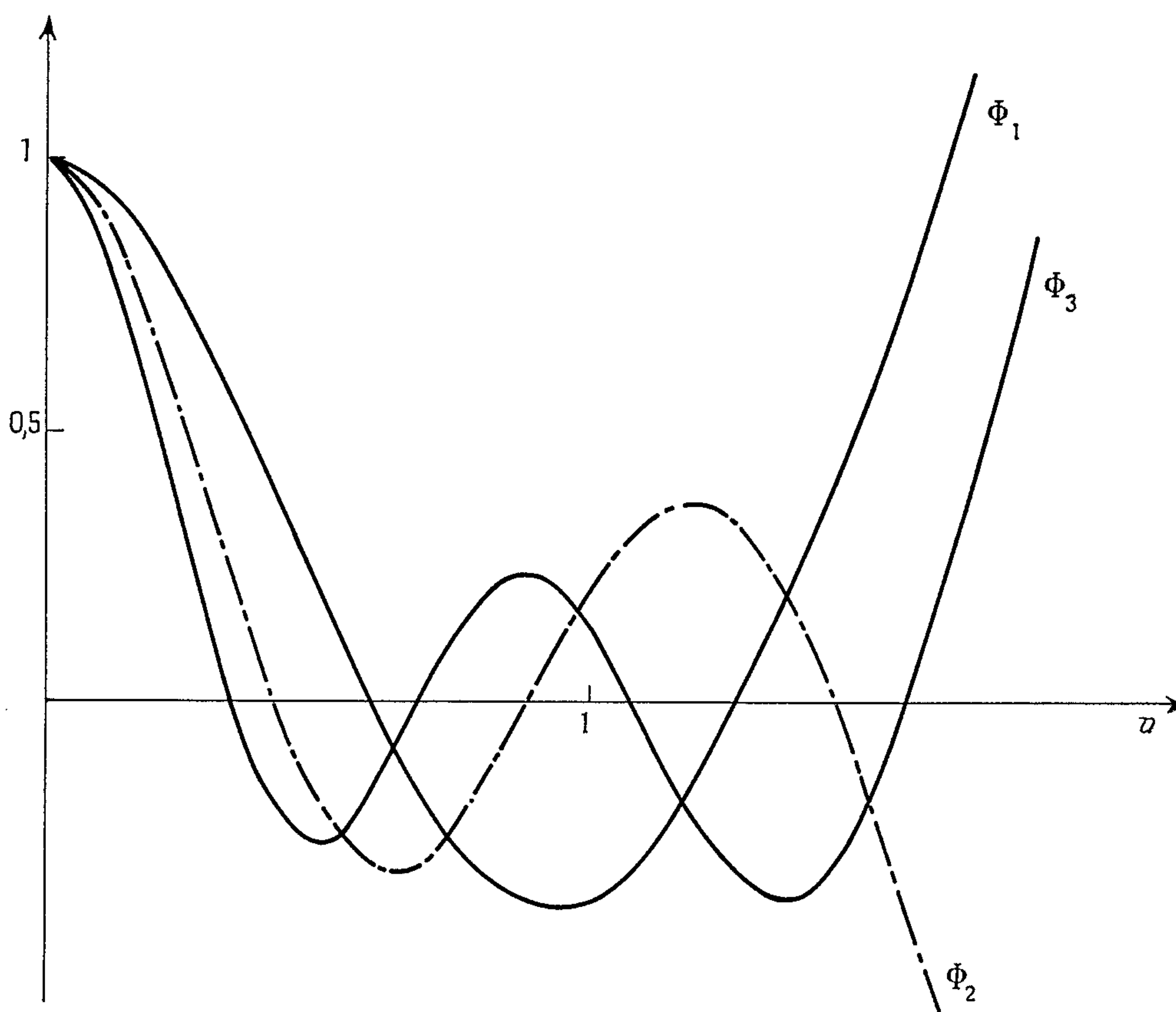


Fig. 2.

mètres arbitraires homogènes. Au voisinage de l'origine ([2]) on trouve pour développement de X : une solution de la forme (a/ω^2) + fonction analytique, trois solutions analytiques linéairement indépendantes dont les paramètres sont liés à X(o), A(o), B(o). A l'infini, point singulier essentiel, le développement asymptotique des solutions s'écrit

$$Y \sim \frac{e^{-\nu^2}}{\sqrt{\pi}}\left(y_0 - \frac{16}{3} a_0 \omega^3 - 4(\nu^P x_0 - b_0)\omega^4 - \frac{4}{9}(4 b_0 + x_0)\omega_6 + \frac{2 x_0}{5}\omega^8\right);$$

$$X \sim x_0 - \int_\nu^\infty Y\, d\nu; \qquad A \sim a_0 + \frac{x_0}{3}\omega^3\left(\frac{2\omega^2}{5} - 1\right); \qquad B \sim b_0 - \frac{x_0}{2}\omega^2,$$

x_0, y_0, a_0, b_0 sont les quatre paramètres d'intégration. On impose aux solutions de satisfaire à quatre conditions aux limites

$$A(0) = 0; \quad X(0) \text{ fini}; \quad B(\infty) = X(\infty) = 0.$$

Les conditions à l'origine permettent d'éliminer deux solutions. En tenant compte de l'homogénéité du système et en fixant arbitrairement $X(0) = 1$ on conserve un seul paramètre A dans le développement à l'origine des solutions permises. On dispose donc de deux paramètres A et ν^P pour satisfaire aux conditions à l'infini. Les couples de valeurs A, ν^P qui font s'annuler X à l'infini définissent une courbe $A_{x_0}(\nu^P)$, ceux qui font s'annuler B définissent une courbe $A_{b_0}(\nu^P)$. Les intersections de ces deux courbes donnent l'ensemble des valeurs ν^P, donc λ^P cherchées (*fig.* 1).

Le problème a été traité numériquement par une méthode de Runge Kutta à l'ordre 2 ([3]). On trouve

$$\nu^1 = 41{,}2 \to \lambda^1 = -1{,}1\,.10^3,$$
$$\nu^2 = 96{,}3 \to \lambda^2 = -2{,}39\,.10^3,$$
$$\nu^3 = 165{,}5 \to \lambda^3 = -4{,}13\,.10^3.$$

Les fonctions Φ^1, Φ^2, Φ^3 correspondantes sont obtenues au cours de l'intégration (*fig.* 2).

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1886.

([2]) MORSE et FESHBACH, *Methods of theoretical Physics*, p. 532.

([3]) Z. KOPAL, *Numerical Analysis*, p. 195.

(*Institut d'Astrophysique,*
98 *bis, boulevard Arago, Paris,* 14e.)

OPTIQUE. — *Emploi de l'apophyllite dans les interféromètres à polarisation. Lame demi-onde achromatique.* Note (*) de MM. **Maurice Françon**, **Shamlal Mallick** et **Jacques Vulmière**, présentée par M. Alfred Kastler.

Nous avons étudié la possibilité de réaliser une lame demi-onde en employant un cristal uniaxe apophyllite. Ce type de cristal est très intéressant, car l'ordre d'interférence est constant pratiquement dans tout le spectre visible. On réalise ainsi des lames demi-onde achromatiques. Par ailleurs, l'ordre d'interférence est constant également pour les lames trois fois demi-onde, cinq fois demi-onde. On arrive ainsi à la construction de lames demi-onde dont les épaisseurs de quelques dixièmes de millimètre sont très facilement réalisables.

En 1924, L. Longchambon (1) a utilisé l'achromatisme de biréfringence de la cérusite pour construire des lames demi-onde et des lames quart d'onde à retard constant en fonction de la longueur d'onde. En 1929, M. C. Gaudefroy (2) a obtenu des lames achromatiques par superposition de lames de quartz et de spath. Il a (3), en outre, étudié des lames demi-onde achromatiques par superposition de deux lames biréfringentes demi-ondes dont les directions privilégiées font un angle déterminé. M. G. Destriau et Mlle Prouteau (4) ont repris en 1949 l'idée de M. C. Gaudefroy pour réaliser des lames quart d'onde. Ce même procédé a été étudié et généralisé par J. Koester (5) en 1959. Plus récemment, S. B. Ioffe et T. A. Smirnova (6) ont obtenu des lames demi-onde achromatiques pour deux longueurs d'ondes par le procédé de M. C. Gaudefroy (superposition de quartz et spath). Enfin, Kizel, Krasilov et Shamraev (7) ont modifié le prisme de Fresnel pour faire un système quart d'onde achromatique à grand champ.

Dans cette Note nous voulons signaler la possibilité d'employer un cristal positif, l'apophyllite, doué de propriétés particulières très intéressantes. Ce cristal a été cité autrefois notamment par Brewster et Herschel, mais non utilisé.

Nous avons étudié un cristal d'apophyllite provenant de Suède. Il ne montre pratiquement pas de variation de l'ordre d'interférence en fonction de la longueur d'onde. Nous considérons une lame d'épaisseur e et de biréfringence $n_0 - n_e$. Son épaisseur est telle que, pour la longueur d'onde λ_0, on a

$$(n_0 - n_e)_{\lambda_0} e = \frac{\lambda_0}{2}; \tag{1}$$

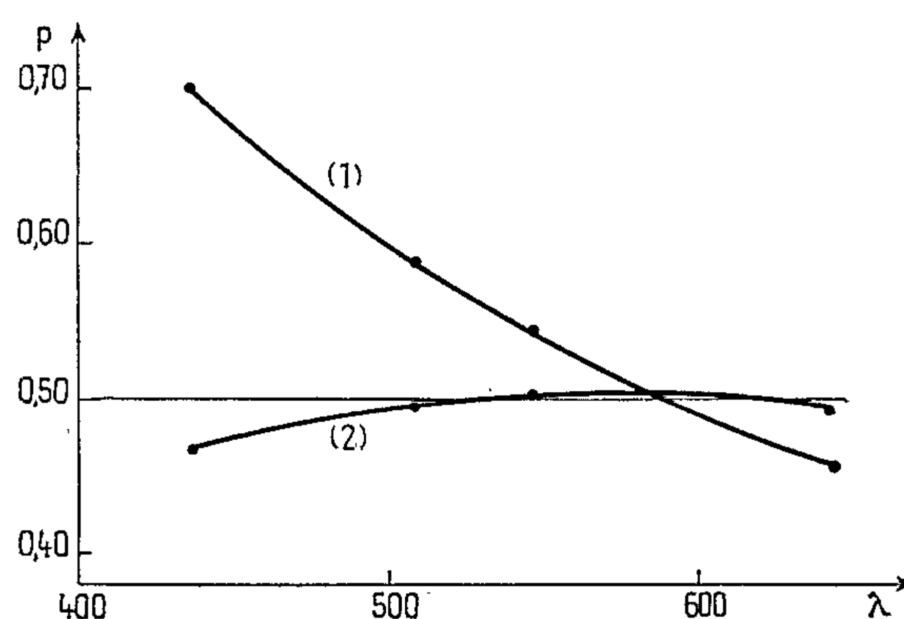
l'ordre d'interférence est alors

$$p = \frac{(n_0 - n_e)\, e}{\lambda} = \frac{\lambda_0}{2\,(n_0 - n_e)_{\lambda_0}} \, \frac{n_0 - n_e}{\lambda}, \tag{2}$$

si $n_0 - n_e$ est indépendant de la longueur d'onde, la courbe représentant les variations de $p = f(\lambda)$ est une hyperbole. En fait, $n_0 - n_e$ varie avec la longueur d'onde et la courbe réelle s'écarte de la forme précédente. Pour l'apophyllite l'expérience montre que pratiquement dans un intervalle de longueurs d'onde assez grand,

$$\frac{n_0 - n_e}{\lambda} = \text{Cte}, \tag{3}$$

donc, d'après (1) et (2), une lame demi-onde d'apophyllite reste demi-onde pour toutes les longueurs d'onde de cet intervalle. La courbe de la figure montre les variations de p en fonction de λ, d'après (2), pour du



Courbe (1) : quartz;
Courbe (2) : apophyllite.

quartz (courbe 1) et pour l'apophyllite (courbe 2). Par ailleurs, comme la biréfringence de l'apophyllite est faible, on peut obtenir des lames demi-onde d'épaisseur réalisable dans la pratique. Les valeurs du tableau montrent

$\lambda_{(\mu)}$.	$n_e - n_0$.
0,435 8	0,001 8
0,508 6	0,002 2
0,546 1	0,002 4
0,589 3	0,002 6
0,643 8	0,002 8

que l'épaisseur est de l'ordre de 0,1 mm. Une propriété très intéressante de l'apophyllite est que l'achromatisme reste aussi bon si l'épaisseur augmente. Des lames d'apophyllite demi-onde, trois fois demi-onde, cinq fois demi-onde, etc... donnent pratiquement les mêmes résultats. Donc on peut envisager la construction relativement facile de lames demi-ondes dont on peut choisir l'épaisseur : 0,11, 0,34, 0,57 mm, etc. Lorsqu'on examine, en effet, en lumière convergente une lame d'apophyllite taillée perpendiculairement à l'axe on voit, entre polariseurs croisés,

un grand nombre d'anneaux tous achromatiques. L'apophyllite peut être employée pour réaliser des interféromètres à polarisation à franges rectilignes ou à grand champ.

(*) Séance du 8 février 1965.
(1) L. Longchambon, *Bull. Soc. Phys.*, n° 195, 1924, p. 15 S.
(2) M. C. Gaudefroy, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 52, 1929, p. 147.
(3) M. C. Gaudefroy, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 56, 1943, p. 305.
(4) M. Destriau et A. Prouteau, *J. Phys. Rad.*, 10, 1949, p. 53.
(5) J. Koester, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 405.
(6) S. B. Ioffe et T. A. Smirnova, *Opt. Spectr.*, 16, n° 5, 1964, p. 484.
(7) V. A. Kizel, Y. I. Krasilov et V. N. Shamraev, *Opt. Spectr.*, 17, n° 3, 1964, p. 248.

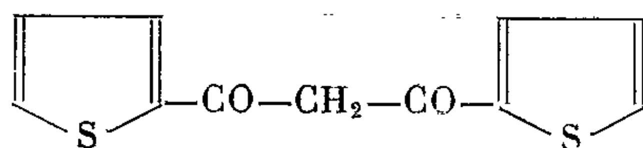
(*Institut d'Optique, 3 et 5, boulevard Pasteur, Paris, 15e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges du (dithénoyl-2) méthane et de deux de ses produits de réduction.* Note (*) de M. **Claude Caullet** [1], présentée par M. Jean Lecomte.

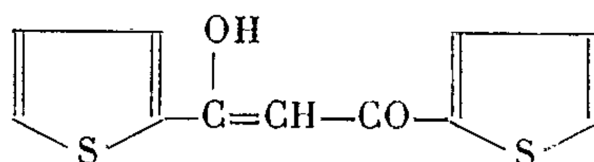
Poursuivant le travail présenté dans notre Note précédente [2], nous avons interprété le spectre d'absorption infrarouge du (dithénoyl-2) méthane et de deux produits obtenus par réduction électrochimique sur cathode de mercure en milieu acide.

La figure 1 résume l'ensemble de nos résultats.

1. (Dithénoyl-2) méthane. — Préparé au laboratoire [3], ce produit peut se présenter sous forme cétonique



ou énolisée



F 100°C. Analyse : $C_{11}H_8O_2S_2$, calculé %, C 55,93; H 3,39; trouvé %, C 55,85; H 3,40.

En dehors des bandes du noyau thiophène, nous observons le spectre d'un produit énolisé, caractérisé par l'absence complète de bande normale C=O [4].

Dans le cas du (dithénoyl-2) méthane, une bande C=O « normale » devrait se trouver, comme pour l'acétyl-thiophène, au voisinage de 1670 cm^{-1}. Or, nous observons simplement une forte absorption à 1570 cm^{-1}, séparée de la bande du noyau thiophène (1534 cm^{-1}) par un maximum à 1551 cm^{-1}, dû à la liaison C=C de l'énol.

Aucune bande n'apparaît nettement dans la région des vibrations OH, mais on observe une absorption étalée au-delà de 3 000 cm^{-1}, traduisant sans doute une forte chélation intermoléculaire entre les OH, car cette absorption disparaît dans les spectres des complexes métalliques du (dithénoyl-2) méthane que nous avons étudiés;

— Une bande C—O perturbée à 1278 cm^{-1} confirme l'existence de la forme énolique, ainsi d'ailleurs qu'une bande à 782 cm^{-1}, attribuable sans doute à la structure $CR_1R_2 = CHR_3$ de l'énol;

— Par ailleurs, nous retrouvons les bandes à 1082 et 1092 cm^{-1} déjà observées dans les produits précédents (A et B, *fig.* 1).

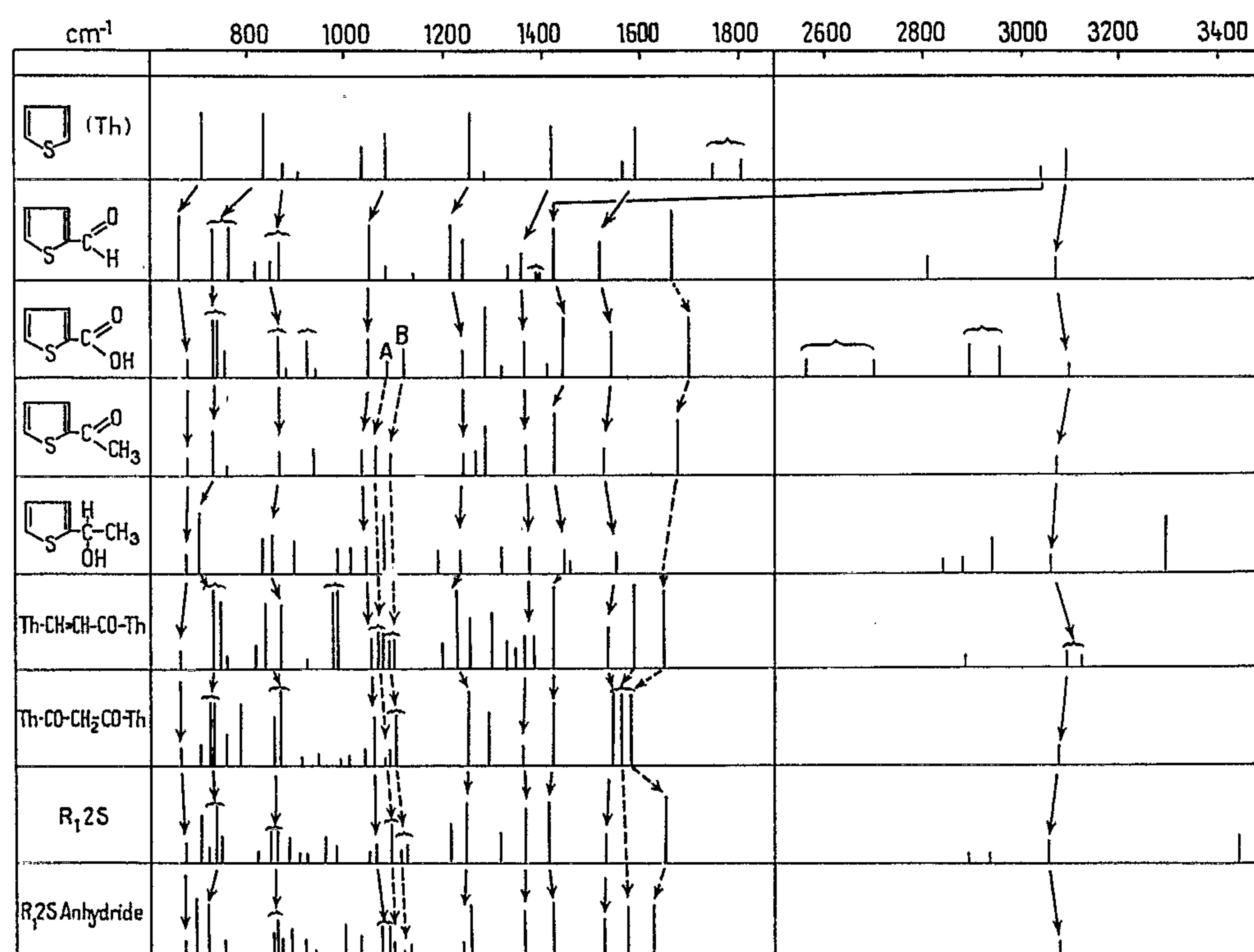
Il nous semble donc certain, qu'en phase solide, le (dithénoyl-2) méthane soit entièrement sous forme de monoénol, l'hypothèse d'un diénol étant rejetée car alors on n'aurait plus de bande C=O, même perturbée.

L'étude de spectres du (dithénoyl-2) méthane en solution dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone nous a permis de confirmer cette conclusion :

— Apparition de bandes C=O normales de faible intensité à 1750 cm^{-1} et 1680 cm^{-1};

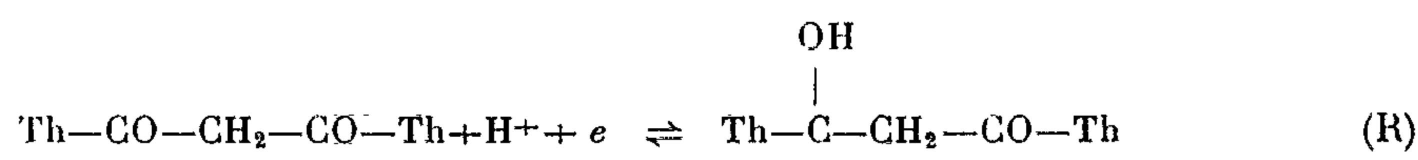
— Mise en évidence de bandes à 3 300 et 3 535 cm^{-1}, dont l'intensité relative augmente avec la dilution et qui proviennent des vibrations des OH libres de l'énol;

— En outre, bandes à 3 830, 3 900, 4 175, 4 310, 4 465, 4 530 et 4 610 cm^{-1}, dont les intensités sont proportionnelles aux concentrations en dicétone.



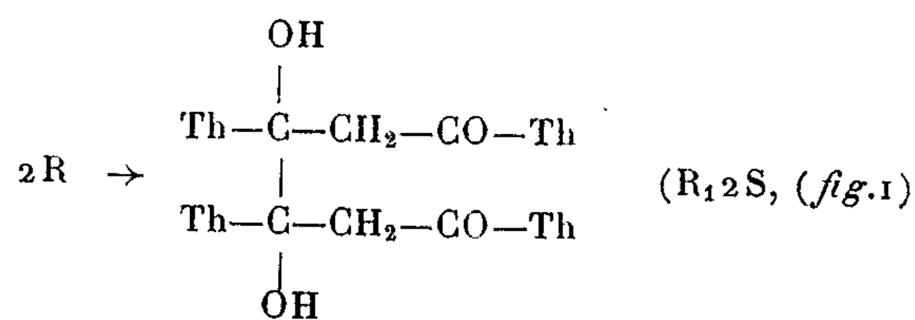
L'absorption propre des solvants ne nous a pas permis de diluer les solutions autant que nous l'aurions désiré.

Spectres de deux produits de réduction électrochimique du (dithénoyl-2) méthane. — 1. En solution dans un milieu à 30 % de tétrahydrofuranne, contenant un tampon acide (pH 1), le (dithénoyl-2) méthane est réduit sur cathode de mercure [5] :



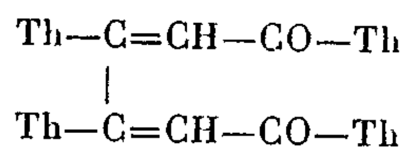
$$\mathrm{Th{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}Th} + H^+ + e \rightleftharpoons \mathrm{Th{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\dot{C}}}{-}CH_2{-}CO{-}Th} \qquad (R)$$

et



Tétra (thiényl-2')-1.3.4.6 hexanedione-1.6 diol-3.4. Cristaux blancs, F 285°C. Analyse : $C_{22}H_{18}O_4S_4$, calculé %, C 55,69; H 3,79; trouvé %, C 55,71; H 3,80.

Après ébullition dans l'acide acétique glacial, ce produit se déshydrate et recristallise sous forme de cristaux jaune clair qui répondent à la formule



Tétra (thiényl-2')-1.3.4.6 hexadiène-2.4 dione-1.6 ($R_1$2S anhydre, *fig.* 1), F 240°C. Analyse : $C_{22}H_{14}O_2S_4$, calculé %, C 60 27; H 3,19; trouvé %, C 60,19; H 3,27.

Les spectres infrarouges de ces deux produits permettent de confirmer les formules indiquées ci-dessus :

2. Spectre du tétra(thiényl-2')-1.3.4.6 hexanedione-1.6 diol-3.4. — En dehors des bandes du thiophène, nous pouvons identifier :

— une bande OH à 3 450 cm^{-1}, parfaitement déterminée;

— deux bandes —CH_2— à 2 900 et 2 940 cm^{-1};

— une bande à 1312 cm^{-1} considérée par certains auteurs comme caractérisant la fonction alcool tertiaire ([6]);

— deux bandes à 1090 et 1122 cm^{-1} analogues aux bandes A et B signalées précédemment;

— des bandes à 980, 953, 886 et 822 cm^{-1}, rappelant celles observées à 977, 933, 885 et 832 cm^{-1} dans le spectre de l'α-thiényl-1 éthanol-1.

Enfin, l'analyse de la région 1600-1700 cm^{-1} nous semble significative : Nous retrouvons la bande C=O à 1650 cm^{-1}, dans une position très voisine de celle de l'acétyl-thiophène, dont l'abaissement de fréquence, par rapport à celle des cétones normales, provient de la conjugaison avec le noyau thiophène. Par ailleurs, aucune absorption ne peut être attribuée à C=C.

3. Spectre du tétra(thiényl-2')-1.3.4.6 hexadiène-2.4 dione-1.6. — Nous notons, dans le spectre de ce produit, la disparition totale de la bande OH, des bandes CH_2 et de la bande à 1312 cm^{-1}.

D'autre part, la bande C=O voit sa fréquence abaissée à 1620 cm^{-1}, à peu près comme dans le di-α-thiényl-1.3 oxo-1 propène-2, en même temps que réapparaît une bande C=C à 1565 cm^{-1}, la double conjugaison C=C, C=O, thiophène expliquent les basses fréquences mesurées.

Enfin, une bande à 998 cm^{-1} réapparaît, due vraisemblablement à l'isomère *trans* du produit étudié.

CONCLUSION. — Il nous semble incontestable que la spectrophotométrie infrarouge permet de confirmer la structure des produits obtenus par réduction électrochimique du (dithénoyl-2) méthane. Ce résultat paraît assuré même si l'on considère comme provisoires certaines interprétations du spectre que nous avons proposées.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) Avec la collaboration de M. Jean Arsène.

(2) C. CAULLET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1599.
(3) HARRIS et LEVINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3360.
(4) C. DUVAL et J. LECOMTE, *Revue Chim. Acad. Rép. Roumanie*, 7, n° 1, 1962, p. 169.
(5) C. CAULLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 471.
(6) L. J. BELLAMY, *Spectra of Complex molecules*, Wiley, New York, p. 109-110.

(*Laboratoire de Chimie analytique de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, Mont Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et spectrographie d'absorption infrarouge de la réaction dans l'état solide ou fondu du plomb (arbre de Saturne) sur quelques iodates.* Note (*) de Mlle **Mireille Harmelin** et M. **Clément Duval**, présentée par M. Jean Lecomte.

Mise en évidence d'une réaction entre le plomb réduit et les iodates de sodium, potassium, calcium, baryum, plomb, avec formation des iodites correspondants. Analogie entre l'iode et l'azote trivalents.

Dans une publication précédente ([1]), nous avions signalé l'existence d'une réaction dans l'état solide entre le plomb (arbre de Saturne) et les nitrates, donnant naissance, dès la température ordinaire, aux nitrites correspondants. Nous avons continué cette étude avec les iodates pour tenter de préparer par voie sèche les iodites susceptibles de se former et dont l'isolement n'avait pas encore été, à notre connaissance, réalisé jusqu'alors. Seule, M.-L. Josien ([2]) a caractérisé, en milieu aqueux, comme intermédiaire fugitif, l'ion IO_2^- dans la filiation des transformations de l'acide hypoiodeux HIO en acide iodique HIO_3.

L'ion IO_3^- des iodates est pyramidal, comme le montrent les études par rayons X ([3]) et par spectrographie d'absorption infrarouge (C. Rocchiccioli) ([4]). On peut théoriquement prévoir, qu'en passant d'un édifice à quatre masses vibrantes à un autre à trois seulement, le nombre de vibrations fondamentales en absorption infrarouge se trouvera réduit de quatre à trois, avec déplacement probable des maximums d'absorption dans l'échelle des longueurs d'onde.

Par conséquent, la simple inspection des spectres d'absorption infrarouges doit permettre : 1° de mettre en évidence la formation de l'ion IO_2^-; 2° par comparaison des intensités relatives des maximums caractéristiques de IO_3^- et de IO_2^- de suivre quantitativement la réaction. Notre attente n'a été nullement déçue.

Notre étude a été menée suivant une triple technique :

I. *Thermogravimétrie sous courant d'azote* pour éviter l'oxydation éventuelle du plomb réduit si réactif au contact de l'oxygène de l'air (sur thermobalance A.D.A.M.E.L. adaptée aux opérations en atmosphère contrôlée).

II. *Microanalyse thermique différentielle*, à l'aide de l'appareil Mazières ([5]) construit sous licence C. N. R. S. et fonctionnant également sous azote.

III. *Spectrographie d'absorption infrarouge* sur appareils Perkin-Elmer avec optiques successives de chlorure de sodium, bromure de césium et iodure de césium en utilisant la zone de 4 000 à 200 cm^{-1}.

Elle nous a permis d'établir les faits suivants :

L'étude par thermogravimétrie se résume ainsi, dans le cas de l'iodate de sodium, par exemple.

Nature de l'échantillon.	Traitement thermique.	Caractéristiques de la courbe; aspect du résidu.
Iodate de sodium...........	Échauffement à raison de 300°C/h	Début de décomposition à 450°C (pour une prise d'essai de 220 mg)
Plomb + iodate de sodium...	Maintien en thermostat successivement à 320 (19 h) 335 (5 h) 375 (1 h) 400 (4 h) 420 (30 mn)	*Aucune variation de masse;* le mélange initial conserve son aspect pulvérulent, mais sa couleur passe du gris à l'ocre jaune, après chauffage (*)
	435°C ...	Début de décomposition

(*) L'analyse chimique montre l'absence d'iode libre et d'iodure dans les résidus prélevés avant la décomposition. La teneur en iodate diminue avec l'élévation de la température du thermostat.

Les iodates de potassium, calcium, baryum et plomb donnent des résultats tout à fait comparables, mais on observe les températures de décomposition suivantes pour chacun d'eux : potassium, 490° sous azote; 450° sous vide secondaire; calcium, 440°; baryum, 500°; plomb, 440°, dans le cas d'un échauffement continu à raison de 300°/h. Pour les opérations en thermostat, il convient de maintenir le mélange plomb + iodate à une vingtaine de degrés au-dessous de cette température commençante de décomposition.

L'étude thermogravimétrique, sous atmosphère inerte, montre donc sans ambiguïté qu'une réaction s'effectue sans variation de masse entre le plomb et les iodates étudiés pour laquelle on peut formuler l'hypothèse



$$MIO_3 + Pb = MIO_2 + PbO.$$

L'examen microscopique des différents résidus décèle leur aspect hétérogène; le plomb, éventuellement en excès, se trouve dispersé dans une poudre plus fine de couleur ocre à jaune paille, qui constitue le produit de réaction au contact de grains plus gros d'oxyde de plomb jaune pâle.

Les courbes d'analyse thermique différentielle présentent un profil caractéristique et comparable dans le cas des différents iodates. Avec le mélange plomb + iodate de sodium pris comme exemple, l'existence des pics s'interprète ainsi :

à 327° : phénomène endothermique, fusion du plomb;

à 400-410° : amorce d'un phénomène endothermique annonçant la fusion de l'iodate de sodium;

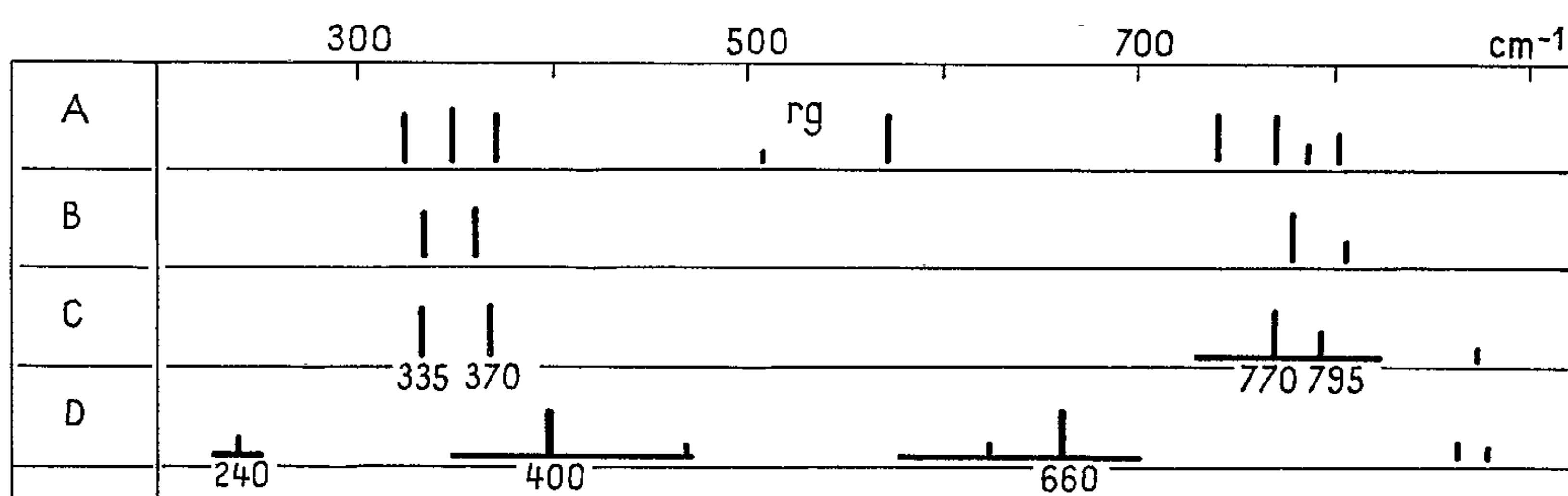
à 420-425° : phénomène exothermique intense correspondant à l'oxydation du plomb et à la réduction de l'iodate;

à 445° : début d'un second pic exothermique en rapport avec la dissociation du sel formé et avec la transformation de l'oxyde PbO en minium, comme l'indiquent la couleur, les spectres d'absorption infrarouge comparatifs et la perte de poids amorcée sur les courbes de thermolyse;

à 505° : phénomène endothermique correspondant à la dissociation du sel formé (beaucoup plus stable, par conséquent, que le chlorite du même métal).

Il faut observer que diverses tables numériques mentionnent la décomposition de l'iodate de sodium avant fusion. L'analyse thermique différentielle montre qu'il n'en est rien. On peut effectuer plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement, en observant chaque fois la réversibilité du phénomène de fusion puis de solidification. Celui-ci se produit d'ailleurs avec retard, généralement à partir de 335-340° seulement. Une quantité équivalente d'iodate, mélangée avec le plomb, donne un pic beaucoup moins intense, ce qui confirme la rapidité de la réaction dans l'état fondu.

Le tableau ci-dessous résume nos résultats spectrographiques d'absorption infrarouge dans le cas de mélanges de plomb et d'iodate de sodium maintenus en thermostat à 400°C. On y voit deux bandes très fortes à 400 et 660 cm^{-1}, que nous pouvons choisir comme fondamentales, mais elles se montrent insuffisantes pour caractériser IO_2^- sans ambiguïté.



Position et intensité relative des bandes d'absorption.
A. Iodate de sodium hydraté (d'après C. Rocchiccioli); *rg*, rotation gênée de l'eau; B. Iodate de sodium anhydre; C. Mélange initial gris 2 Pb + $NaIO_3$; D. Ce mélange maintenu pendant 4 h à 400°C sous azote et devenu jaune paille-ocre.

Il reste, en effet, à choisir entre une *structure linéaire* (avec deux vibrations fondamentales actives en absorption) et une *structure angulaire* (avec trois vibrations fondamentales actives également). L'existence de deux maximums cadrerait avec la première configuration; mais, on l'observe aussi avec d'autres structures angulaires (nitrites, chlorites, etc.), où les deux bandes de valence sont presque confondues. En fait, la bande large de 660-675 cm^{-1} présente un épaulement très visible à 625 cm^{-1} identifiable à ν_1. La bande faible de 240 cm^{-1} semble un peu trop basse pour

représenter une déformation de IO_2^-, et son interprétation reste réservée jusqu'à ce qu'on possède une expérience de structure par rayons X. C'est donc la bande de 400 cm^{-1} qui traduit la vibration de déformation, et l'on peut encore rapprocher cette interprétation des résultats obtenus avec les structures angulaires des gaz ClO_2, NO_2, etc.

En conclusion, les trois techniques utilisées jusqu'à maintenant montrent avant toute analyse chimique proprement dite qu'une réduction des iodates en iodites, parfois quantitative, s'établit quand ils sont mis en contact avec le plomb. La spectrographie d'absorption infrarouge constitue ici un excellent moyen d'étude du rendement de la réaction, puisque nous pouvons suivre sur des prélèvements effectués à diverses températures, la diminution d'intensité des bandes de l'iodate initial et l'augmentation de celles de l'iodite formé, en opérant ainsi sans traitement chimique de voie aqueuse susceptible d'altérer le produit de réaction. Elle indique aussi la possibilité d'une réaction sans production d'hypoiodite et sans produits de dismutation.

L'isolement et les caractères analytiques de ces nouveaux iodites seront décrits dans un autre Recueil.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) M. Harmelin et C. Duval, *Mikrochim. Acta*, 1964, p. 211.
(2) M.-L. Josien, *Ann. Chim.*, 5, 1936, p. 147; *Comptes rendus*, 216, 1945, p. 842.
(3) C. H. Mac Gillavry et C. L. P. Van Eck, *Rec. trav. chim.*, 62, 1943, p. 729.
(4) C. Rocchiccioli, *Ann. Chim.*, 1960, p. 999.
(5) C. Mazières, *Ann. Chim.*, 1961, p. 575.

(*Laboratoire de Recherches microanalytiques de l'École Nationale Supérieure de Chimie 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Effet photoélectrique de l'indium liquide.*
Note (*) de M. **Pierre Jean**, transmise par M. Louis Néel.

L'effet photoélectrique des métaux à l'état liquide a fait l'objet de quelques travaux [(1) à (4)] portant sur la détermination des potentiels de sortie du mercure à la température ambiante, et de l'étain au voisinage de sa température de fusion. Nous nous sommes proposé d'étudier cet effet pour l'indium et de suivre l'évolution de ses caractéristiques en fonction de la température.

Afin d'éviter toute perturbation de son état électronique, le métal, contenu dans un creuset, était porté à haute température par chauffage électrique indirect. La mesure des courants photoélectriques, dont les valeurs relatives par rapport aux courants thermoélectroniques devenaient très faibles aux températures élevées, exigeait entre l'anode et la cathode un isolement demeurant excellent même pour ces températures.

Le montage réalisé nous a permis d'étendre le domaine de notre étude jusqu'à 550°C, température à laquelle commence la projection thermique du métal. Les mesures ont été faites pour des longueurs d'onde de la lumière excitatrice comprises entre 313 et 240 mμ.

Nous avons pu ainsi vérifier, par le tracé des caractéristiques en volts de la cellule, l'existence d'un courant de saturation pour une tension appliquée de quelques volts.

Aucune discontinuité du rendement photoélectrique ρ du métal n'a été mise en évidence, à la précision de nos mesures, aux alentours du point de fusion (156°C) et la valeur de ce rendement est du même ordre de grandeur pour le métal liquide que pour le métal solide.

A toute température (*fig.* 1) les sensibilités spectrales sont fonctions de la fréquence de la radiation excitatrice suivant la loi de Fowler (5) qui donne, à une constante additive près, $\log \rho/T^2$ en fonction de la quantité $\delta = (h\nu - e\Phi)/kT$.

En appliquant systématiquement les équations de Fowler, nous avons déterminé le potentiel de sortie Φ pour chaque température. De même que le rendement, cette grandeur ne présente aucune discontinuité au voisinage de la température de fusion. Ses variations avec la température, pratiquement linéaires jusque vers 400°C (*fig.* 2), sont caractérisées, à l'état liquide, par un coefficient $d\Phi/dT$ qui atteint une valeur de l'ordre de $1{,}2.10^{-3}$ V/degré supérieure à celle obtenue pour le métal solide à la température ambiante. Au-delà de 400°C, le potentiel de sortie passe par un maximum dont il nous est difficile de préciser la valeur, les courants photoélectriques étant alors trop faibles dans le domaine spectral utilisé.

Enfin, comme on le sait, le décalage vertical entre les courbes expérimentales et la courbe théorique de Fowler est lié à la probabilité de photoionisation α. Si l'on admet que tous les autres facteurs, en particulier la diffusion des électrons avant leur sortie, ne dépendent pas de la tempé-

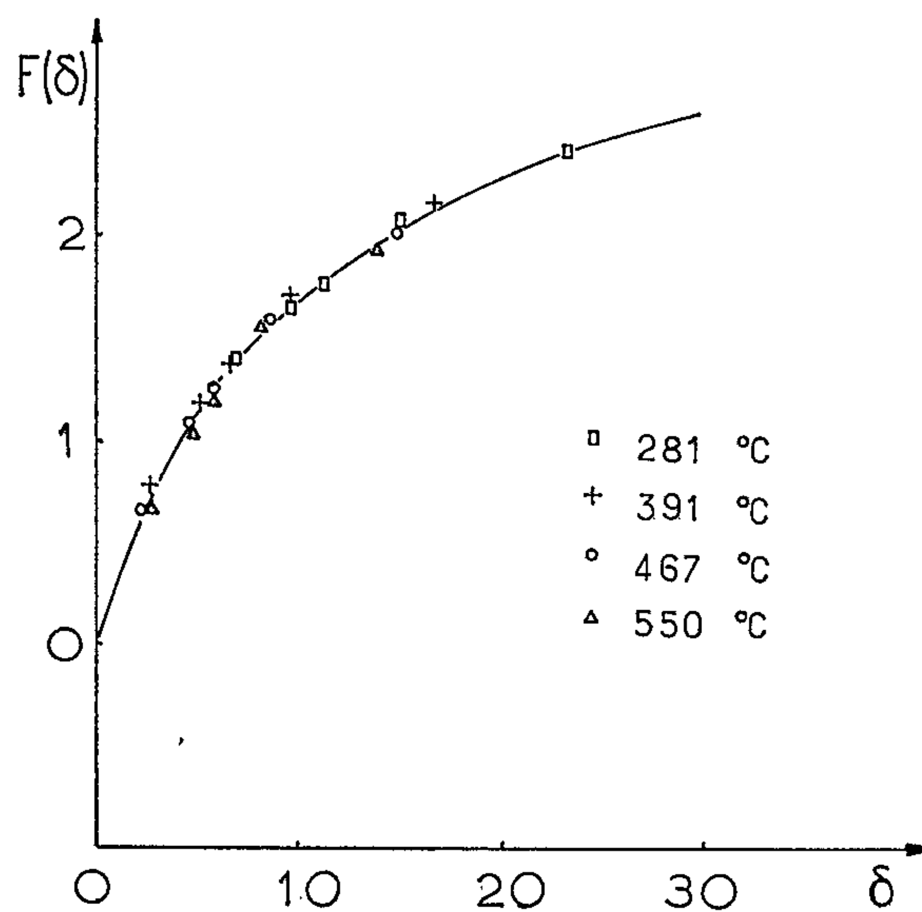


Fig. 1. — Variation du rendement photoélectrique ρ avec la fréquence de la radiation excitatrice.

rature, on peut déduire de la comparaison entre ces courbes la valeur de ce coefficient α et tracer la courbe représentative de ses variations avec la température (*fig.* 3).

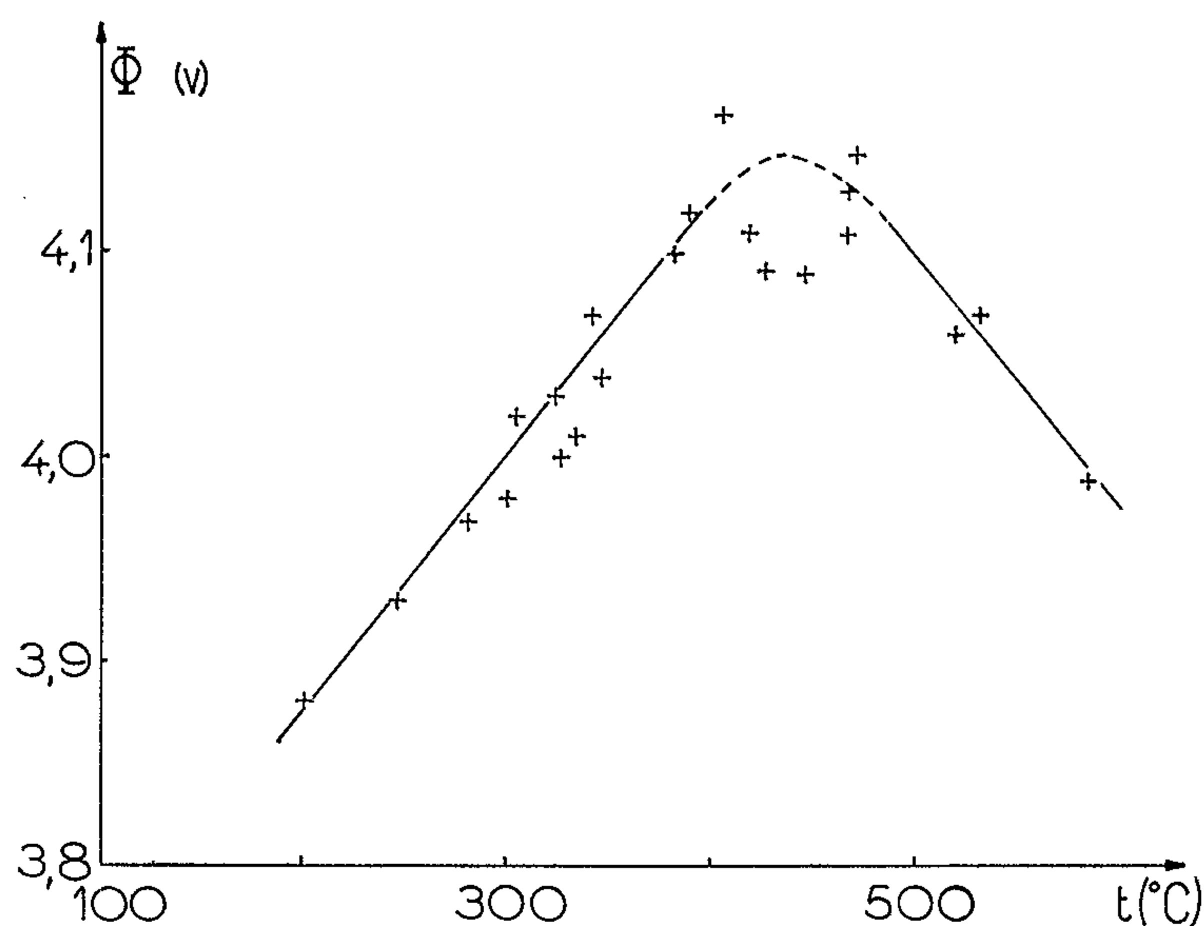


Fig. 2. — Variation du potentiel de sortie Φ avec la température.

L'ensemble des résultats précédents montre la validité, dans le cas des métaux liquides, des hypothèses qui sont à la base de la théorie de Fowler : modèle d'électrons libres, indépendance de la probabilité de photoionisation vis-à-vis de la fréquence des radiations incidentes, faible diffusion des photoélectrons dans le métal.

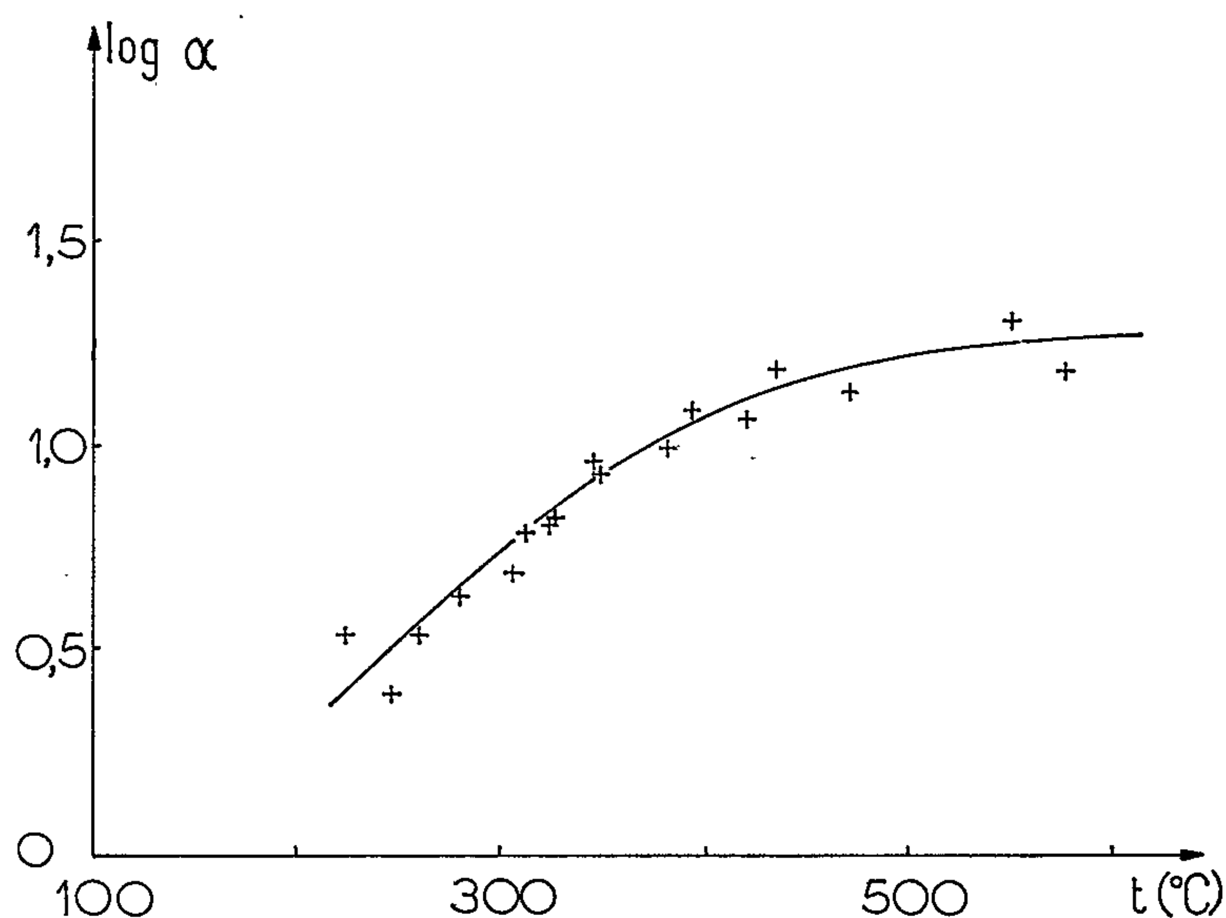


Fig. 3. — Variation de la probabilité de photoionisation α avec la température.

Cette théorie n'explique pas toutefois les variations de Φ et de α avec la température. Pour interpréter ces variations il semble nécessaire d'envisager une certaine liaison des électrons au métal (6) dont les variations avec la température peuvent être liées à deux phénomènes distincts : la dilatation du réseau des ions (7) et l'accroissement du désordre de leur arrangement (8).

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) C. B. Kazdar, *Phys. Rev.*, 26, 1925, p. 643.
(2) W. B. Hales, *Phys. Rev.*, 32, 1928, p. 950.
(3) R. Rollee, W. H. Jordan et C. S. Woodward, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 396.
(4) A. Goetz, *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 373.
(5) R. H. Fowler, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.
(6) R. Garron, *Thèse*, Marseille, 1964; *Ann. Phys.* (sous presse).
(7) J. P. Cèbe, *Thèse* 3e *cycle*, Marseille, 1965.
(8) N. E. Cusack, *Reports on Progress in Physics*, 26, 1963, p. 361.

(*Laboratoire de Physique expérimentale, Faculté des Sciences, Place Victor-Hugo, Marseille.*)

STRUCTURE DE LA MATIÈRE. — *Fonctions de répartition des molécules dans un monocristal liquide orienté de para-azoxyphénétole à différentes températures.* Note (*) de MM. **Pierre Delord** et **Jean Falgueirettes**, transmise par M. Jean Wyart.

Nous avons mesuré par diffractométrie le rayonnement diffusé par des monocristaux liquides nématiques. Les enregistrements obtenus donnent une fonction expérimentale G(γ) qui est liée à la fonction de répartition $f(\theta)$ des axes des molécules par une équation intégrale. Nous avons calculé les fonctions $f(\theta)$ à différentes températures pour l'azoxyphénétole et les degrés d'ordre correspondants.

La possibilité d'obtenir des monocristaux liquides du type nématique d'assez grande étendue avait permis à l'un de nous [1] de reprendre l'étude de ces milieux au moyen des rayons X.

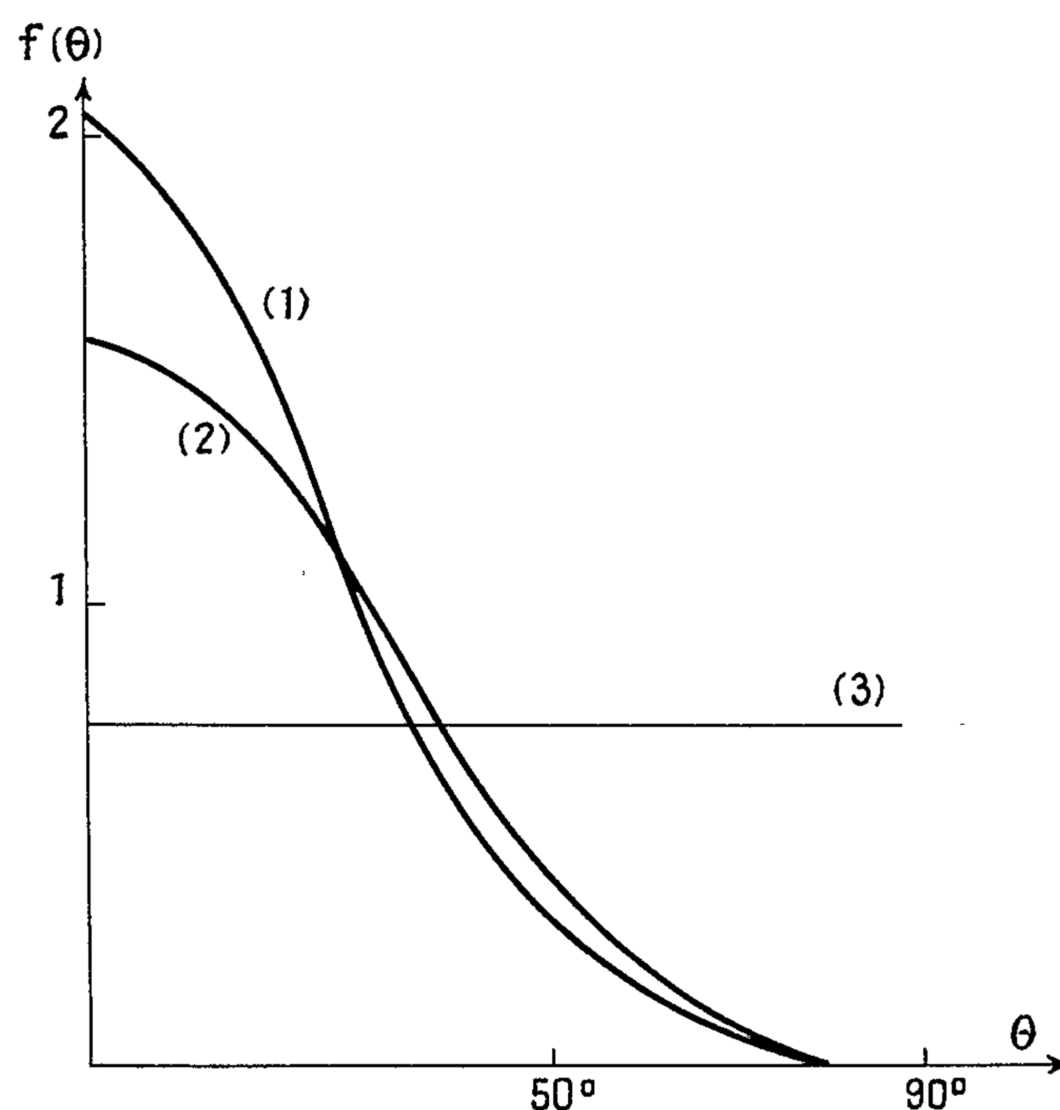
Une lame liquide nématique de para-azoxyanisole, orientée, verticale, avec son axe optique horizontal, maintenue entre deux lames de mica frotté, était placée perpendiculairement au rayon moyen d'un faisceau de rayons X monochromatique obtenu par réflexion sur une lame de quartz courbée. Le rayonnement diffusé était reçu dans une chambre photographique cylindrique à focalisation d'axe vertical. Les clichés obtenus ressemblent à ceux des liquides mais les anneaux de diffusion ne sont pas complets. Cette méthode avait conduit aux fonctions de répartition des molécules dans un monocristal liquide d'azoxyanisole à différentes températures.

Les difficultés des mesures photométriques, l'importance des corrections à faire subir aux mesures pour les rendre comparables (correction d'angle solide, correction de polarisation, correction d'absorption par l'air) nous ont incités à reprendre cette étude par diffractométrie afin de voir si la méthode rendue plus praticable, pouvait nous conduire à des résultats pour d'autres corps nématiques.

Le montage de diffraction est classique; sa géométrie est celle d'un montage par transmission avec monochromateur à focalisation verticale. La préparation dont le plan vertical est perpendiculaire à la bissectrice intérieure des faisceaux incident et diffusé peut tourner dans son plan autour d'un axe horizontal; pendant la rotation, l'axe d'isotropie tourne dans un plan parallèle au vecteur diffusion $\vec{V}$ et peut faire avec $\vec{V}$ un angle quelconque γ choisi entre 0 et 90°. On peut chercher le maximum de l'anneau de diffusion quand l'axe d'isotropie est vertical en faisant varier l'angle qui fixe le module de $\vec{V}$, puis faire varier l'angle γ : on obtient alors directement la répartition de l'intensité le long de l'anneau principal. Le vecteur $\vec{V}$ reste fixe en grandeur et direction, c'est la direction de l'axe

d'isotropie qui varie; ceci a l'avantage de fournir des mesures directement comparables, car la géométrie des faisceaux incident et diffusé reste la même; de plus, on peut faire varier γ de o à 90°, donc explorer tout l'espace réciproque, ce qui n'est pas possible lorsqu'on place la préparation normalement au faisceau (chambre photographique).

Rappelons maintenant comment l'intensité diffusée dans une direction donnée est liée à la répartition des molécules autour de l'axe d'isotropie Oz de la lame ([2]).



Fonctions de répartition de l'azoxyphénétole.
(1) à 136°; (2) à 157°; (3) $f(\theta)$ isotrope.

Soit $f(\theta)\,d\Omega$ le nombre de molécules par unité de volume dont la direction d'allongement est à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega$; la direction moyenne de $d\Omega$ fait l'angle θ avec Oz, axe d'isotropie du milieu. Le nombre des molécules dont les axes sont parallèles à un plan π perpendiculaire à un vecteur diffusion donné $\vec{V}$ est

$$N' = K\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta)\,d\delta,$$

où δ est l'angle de la direction d'une molécule avec la projection de l'axe d'isotropie de la lame sur le plan π. L'intensité diffusée par ces molécules est une fonction $G(\sin\gamma)$ telle que

$$G(\sin\gamma) = K_1\int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta)\,d\delta,$$

comme $\cos\theta = \sin\gamma \cos\delta$, l'expression précédente peut s'écrire

$$G(\sin\gamma) = K_1 \int_0^{\frac{\pi}{2}} F(\sin\gamma \cos\delta)\, d\delta,$$

cette intégrale est susceptible d'inversion directe :

$$F(\sin\gamma) = K_2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} G'(\sin\gamma \cos\delta)\, d\delta.$$

Par l'expérience nous obtenons directement $G(\gamma)$. Un programme de calcul pour ordinateur I. B. M. 1620 permet d'obtenir les valeurs de $F(\sin\gamma)$ à partir des valeurs données de $G(\gamma)$ et, par suite, la fonction $f(\theta)$.

Résultats expérimentaux. — Les fonctions de répartition des molécules pour l'azoxyanisole ont déjà été publiées. Nous avons repris par diffractométrie la détermination de ces fonctions et nous avons retrouvé nos précédents résultats aux erreurs expérimentales près.

Nous donnerons les fonctions de répartition des molécules d'azoxyphénétole à deux températures, l'une 136° voisine du point de fusion nématique, l'autre 157° proche du point de fusion isotrope (166°).

Le tableau I donne les valeurs de $G(\gamma)$.

TABLEAU I.

γ (°).	0.	9°.	18°.	36°.	45°.	54°.	63°.	72°.	81°.	90°.
136...	0	0,12	0,42	1,63	2,67	3,90	5,46	6,51	7,40	7,77
157...	0	0,08	0,27	0,92	1,43	2,06	3,12	4,01	4,8	5

Le tableau II donne les valeurs calculées de $f(\theta)$. Les valeurs de $f(\theta)$ ont été rendues comparables, en tenant compte du fait que

$$K_3 \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta)\, 2\pi \sin\theta\, d\theta = \nu,$$

ν, nombre de molécules par unité de volume.

TABLEAU II.

θ (°).	0°.	2°.	5°.	10°.	15°.	20°.	25°.	30°.	35°.	40°.
136.........	2,04	1,98	1,94	1,84	1,7	1,52	1,29	0,99	0,76	0,565
157.........	1,58	1,57	1,54	1,5	1,41	1,32	1,19	1,04	0,814	0,675

	45°.	50°.	55°.	60°.	65°.	70°.	75°.	80°.	85°.	90°.
136.........	0,41	0,31	0,235	0,171	0,115	0,065	0,035	0,005	0	0
157.........	0,54	0,4	0,29	0,2	0,13	0,075	0,04	0,01	0	0

On a calculé $f(\theta)$ isotrope : 0,742, K_3 : $0,777 \cdot 10^{20}$.

A partir des fonctions de répartition ainsi trouvées, on peut calculer

$$\overline{\sin^2\theta} = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi K f(\theta) \sin^3\theta \, d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi K f(\theta) \sin\theta \, d\theta},$$

ce qui permet d'atteindre la valeur du degré d'ordre $s = 1 - (3/2)\,\overline{\sin^2\theta}$.

Pour l'azoxyphénétole, les valeurs du degré d'ordre sont les suivantes :

136°.	140°.	156°.	161°.
0,55	0,54	0,50	0,47

La valeur du degré d'ordre calculée théoriquement par W. Maier et A. Saupe [3] pour le para-azoxyphénétole à 166° est 0,453. Nos résultats sont en bon accord avec leur prévision; ce fait est intéressant, car ces auteurs prévoient pour tous les liquides nématiques le même degré d'ordre au voisinage du point de clarification $s \sim 0{,}44$; les seules vérifications expérimentales qui existaient jusqu'à maintenant concernaient l'azoxyanisole.

Les valeurs de $\overline{\sin^2\theta}$ ont pu être atteintes par P. Chatelain [4] par des mesures d'indice en admettant que dans le cristal solide, les molécules sont parallèles. Les résultats pour l'azoxyanisole étaient en très bon accord avec les valeurs données par les rayons X. Il n'en est pas de même pour l'azoxyphénétole; il est probable que dans le cristal solide, les molécules ne sont pas parallèles, fait qui mériterait d'être vérifié par la détermination précise de la structure.

En conclusion, nous pensons que les résultats obtenus sont suffisamment encourageants (rapidité des mesures et des calculs, précision) pour permettre l'étude de la phase nématique de corps mésomorphes autres que l'azoxyanisole et l'azoxyphénétole.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J. Falgueirettes, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1959, p. 171-200.

(2) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 225.

(3) W. Maier et A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, 14 *a*, n° 10, 1959, p. 882; 15 *a*, n° 4, 1960, p. 287.

(4) P. Chatelain, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1955, p. 262.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences, 31, rue de l'Université, Montpellier, Hérault.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude cristallographique de l'orthovanadate de lithium-cuivre.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Joubert, Jean-Claude Grenier** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude cristallographique de l'orthovanadate de lithium-cuivre : $VLiCuO_4$ montre que ce composé est orthorhombique

$$a = 5,652 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b = 5,810 \pm 0,005, \quad c = 8,750 \pm 0,005,$$

avec quatre unités moléculaires par maille. La symétrie correspond au groupe d'espace Imma. Il s'agit d'un composé de type spinelle à cations ordonnés sur les sites octaédriques (ici Li^+ et Cu^{++}). Cet ordre est identique à celui qui apparaît à basse température dans la magnétite : Fe_3O_4.

On connaît quelques composés du type $VLiM^{II}O_4$. Lorsque $M^{II} =$ Be ou Zn les produits obtenus sont du type phénacite [(1), (2)]. Lorsque $M^{II} =$ Ni ou Co les vanadates correspondants sont du type spinelle (3). Enfin pour $M^{II} =$ Mg on observe une structure de type olivine (4). On ne possède aucun renseignement concernant le vanadate de lithium cuivre à l'exception d'une récente étude (5), où l'auteur signale qu'il n'a pas réussi à préparer ce composé.

En calcinant à 550°C durant quatre jours un mélange en proportions stœchiométriques de pentoxyde de vanadium, de carbonate de lithium et d'oxyde de cuivre on obtient un produit très bien cristallisé. La seule précaution est de procéder à une montée lente en température.

Les diagrammes de rayons X conduisent à la maille orthorhombique centrée suivante :

$$a_0 = 5,652 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b_0 = 5,810 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad c_0 = 8,750 \pm 0,005 \text{ Å}$$

contenant quatre unités $VLiCuO_4$.

Les diagrammes de Weissenberg montrent que les extinctions observées :

hkl n'existent qu'avec $h + k + l = 2n$;

$hk0$ » » $h = 2n$,

conduisent au groupe d'espace Imma (D_{2h}^{28}).

L'allure générale du diagramme de poudre n'est pas sans rappeler celui d'un spinelle cubique. Les dimensions des arêtes de la maille trouvée pour $VLiCuO_4$ montrent qu'on a approximativement

$$a_0 \sim b_0 \sim a_{sp} \frac{1}{\sqrt{2}}, \qquad c_0 \sim a_{sp}.$$

Si l'on remarque que la forme basse température de la magnétite est également orthorhombique (6) avec une maille très voisine et un groupe d'espace identique on est amené à penser qu'on se trouve en présence d'un spinelle à cations ordonnés sur les sites ortaédriques avec la totalité du vanadium sur les sites tétraédriques et un ordre 1/1 entre Cu^{++} et Li^+

TABLEAU I.

h k l.	d obs.	d calc.	I obs.
0 1 1.....	4,81	4,83	42
1 0 1.....	4,72	4,74	26
0 0 2.....	4,35	4,35	96
1 1 2.....	2,96	2,97	62
0 2 0.....	2,89	2,90	2
2 0 0.....	2,82	2,82	58
0 1 3.....	2,60	2,61	100
1 0 3.....	2,58	2,59	
1 2 1.....	2,47	2,48	96
2 1 1.....	2,43	2,44	30
0 2 2.....		2,42	
2 0 2.....	2,37	2,37	3
0 0 4.....	2,18	2,18	36
2 2 0.....	2,02	2,02	22
1 2 3.....	1,931	1,931	15
1 1 4.....	–	1,922	0
2 1 3.....	1,916	1,915	9
0 3 1.....	1,884	1,889	1
3 0 1.....	1,836	1,840	17
2 2 2.....		1,835	
0 2 4.....	1,745	1,745	23
2 0 4.....	–	1,728	1
1 3 2.....	1,681	1,688	9
0 1 5.....	1,677	1,674	20
1 0 5.....		1,671	
3 1 2.....	1,652	6,656	8
0 3 3.....	1,614	1,612	8
3 0 3.....	1,584	1,581	25
2 3 1.....	1,569	1,570	3
3 2 1.....	1,552	1,554	30
2 2 4.....	1,486	1,485	84
0 0 6.....	1,455	1,457	16
0 4 0.....		1,451	
1 2 5.....	1,448	1,448	1
2 1 5.....	1,441	1,440	1
4 0 0.....	1,411	1,411	22
1 3 4.....	1,397	1,403	4
2 3 3.....		1,400	
3 2 3.....	1,388	1,388	8
1 4 1.....		1,387	
3 1 4.....		1,385	
0 4 2.....	1,376	1,377	7
1 1 6.....	1,371	1,370	3
4 1 1.....	1,356	1,355	1
4 0 2.....	1,344	1,343	4
0 2 6.....	1,303	1,302	1
0 3 5.....	–	1,297	0
2 0 6.....	–	1,295	0
2 4 0.....	1,290	1,291	8
3 3 2.....		1,289	
3 0 5.....	1,282	1,281	4
4 2 0.....	1,265	1,269	12
1 4 3.....		1,266	
4 1 3.....	1,241	1,241	4
2 4 2.....	1,238	1,237	–
0 1 7.....	1,220	1,221	8
1 0 7.....		1,219	
4 2 2.....		1,219	
0 4 4.....	1,209	1,209	–
4 0 4.....	1,187	1,186	3
2 2 6.....	1,184	1,182	7
2 3 5.....		1,179	

Dépouillement d'un diagramme de $VLiCuO_4$:

a. Les *d* obs. sont obtenus à partir d'un diagramme Debye-Scherrer effectué à la longueur d'onde du chrome $k\alpha_1\alpha_2$;

b. Les I obs. sont obtenus à partir d'un diffractogramme effectué à la longueur d'onde du cuivre $K\alpha_1\alpha_2$.

sur les sites octaédriques analogue à l'ordre Fe^{++}/Fe^{+++} qui apparaît à basse température dans la magnétite.

Cette hypothèse conduit à la répartition suivante dans le groupe D_{2h}^{28} :

$4V^{5+}$ en $4(e)$, avec $z \sim \frac{3}{8}$;

$4Cu^{++}$ » $4(a)$;

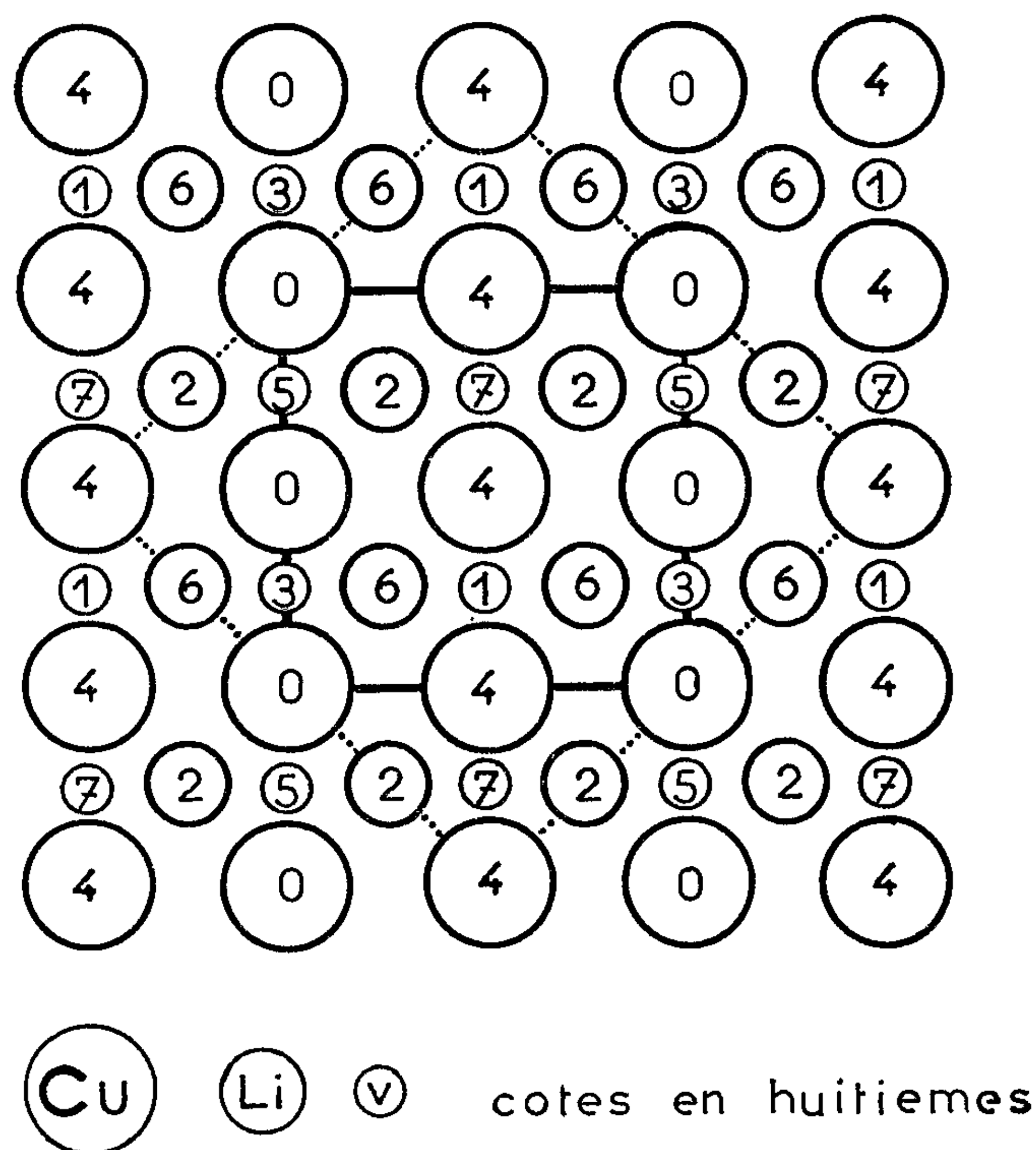
$4Li^{+}$ » $4(d)$;

$8O_1^{=}$ » $8(h)$, avec $y \sim 0$, $z \sim \frac{1}{4}$;

$8O_2^{=}$ » $8(i)$; » $x \sim \frac{1}{4}$, $z \sim 0$.

Un calcul des intensités théoriques avec les paramètres donnés ci-dessus permet de constater un très bon accord avec les intensités observées et confirme cette répartition. Un affinement de la structure est en cours à partir des intensités obtenues par la méthode de Weissenberg.

La figure 1 donne la projection de la structure idéalisée (paramètres de position tous arrondis au huitième) projetée suivant la direction [001]. Les cations sont seuls représentés. La maille orthorhombique réelle est tracée en traits pleins, la pseudo-maille cubique est représentée en pointillés. Toutes les cotes sont données en huitièmes.



On peut voir facilement que chaque cation Cu^{++} possède deux voisins Cu^{++} et quatre voisins Li^{+} tandis que chaque cation Li^{+} possède deux voisins Li^{+} et quatre voisins Cu^{++}. On remarque, d'autre part, que les cations Cu^{++} et Li^{+} sont disposés suivant des chaînes infinies parallèles aux axes *a* et *b* de la maille orthorhombique. Cet arrangement en chaînes infinies des ions Cu^{++} est bien connue dans de nombreux sels de cuivre [7] [Cu $(OH)_2$, azurite, brochantite, antlérite]. On retrouve ici le type de coordination oxygène habituel du cuivre octaédrique : quatre liaisons Cu—O courtes,

correspondant à un carré d'oxygène centré par le cuivre; deux liaisons Cu—O longues correspondant à deux oxygènes disposés sur la normale du carré précédent. A l'intérieur d'une chaîne les cuivres sont reliés entre eux par les liaisons courtes.

Ce type d'arrangement propre au cuivre permet d'expliquer l'apparition de ce type d'ordre 1/1 des cations octaédriques dans le vanadate de lithium-cuivre ainsi que les déformations importantes de la maille par rapport à la maille cubique idéale. On peut remarquer que la diminution des axes perpendiculairement à la direction [001] qu'on peut définir par les deux rapports $c/a\sqrt{2} = 1{,}09$ et $c/b\sqrt{2} = 1{,}06$ est du même ordre de grandeur que le rapport $c/a = 1{,}06$ du ferrite de cuivre quadratique [8].

Ce composé constitue le premier exemple de surstructure 1/1 des cations sur les sites octaédriques d'un spinelle, identique à celui connu à basse température pour la magnétite [6].

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 136-137.
(2) A. DURIF, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 84, 1961, p. 322-323.
(3) J.-C. BERNIER, P. POIX et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1578.
(4) G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1963, p. 230-231.
(5) G. BLASSE, *loc. cit.*
(6) A. ABRAHAMS et B. A. CALHOUN, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 105-106 et 8, 1953, p. 257-260.
(7) J. ZEMANN, *Fortsch. Miner.*, 39, 1961, p. 59-68.
(8) L. WEIL, F. BERTAUT et L. BOCHIROL, *J. Phys.*, 11, 1950, p. 208.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. nº 319, *chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.*)

COUCHES MINCES. — *Étude de l'épitaxie du zirconium sur le chlorure de sodium.* Note (*) de MM. **Michel Denoux** et **François Lecœuvre**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On établit les relations d'épitaxie entre le zirconium et un clivage de chlorure de sodium pour des températures du sel comprises entre 20 et 450°C. On montre qu'il existe trois températures d'épitaxie, et l'on donne une interprétation qualitative des résultats en appliquant la théorie de D. Walton.

La vaporisation du zirconium est effectuée par bombardement électronique sous un vide de 2.10^{-6} mm de mercure, à la vitesse de 15 ± 3 Å.s^{-1}. L'analyse du métal et la description de l'appareillage ont été données dans une Note précédente (1). Avant d'amener le cristal de sel à la température fixée pour la vaporisation on effectue une attaque thermique de 10 mn à 450°C, ce traitement favorise l'épitaxie (2) et conduit à une bonne reproductibilité des expériences.

Pour une température du support de 20°C la structure est polycristalline. A 100°C il apparaît une structure fibreuse autour de l'axe [100] du métal. Deux familles de cristallites coexistent correspondant respectivement à $[100]_M//[110]_S$ et $[100]_M//[1\bar{1}0]_S$.

A 200°C l'orientation devient pseudo-monocristalline. Il y a deux familles de cristallites ayant un plan $(0\bar{3}.4)$ parallèle au plan (001) du sel et respectivement les relations d'axes suivantes :

(*a*) $[100]_M//[110]_S$ et $[243]_M//[1\bar{1}0]_S$;

(*b*) $[100]_M//[1\bar{1}0]_S$ et $[243]_M//[110]_S$ (*fig.* 1).

L'orientation n'est pas rigoureusement monocristalline, il existe une distribution angulaire de $\pm 10°$ autour de $[100]_M$ par rapport à $[243]_M$, ceci explique la présence des taches du type (102) et se vérifie en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe $[100]_M$. A 300° il n'y a pas de modifications importantes, mais il faut signaler l'apparition d'une structure fibreuse très faible autour de $[001]_M//[001]_S$. A 350°C cette nouvelle orientation devient prépondérante et il apparaît en outre deux familles de cristaux d'orientation $(00.1)_M//(001)_S$ décalées de 30° autour de $[001]_M$. Ce type d'orientation se conserve jusqu'à 450°C.

La présence sur toute la surface des préparations de taches de double diffraction dues aux deux réseaux décalés, tend à prouver que les deux familles de cristallites croissent en épitaxie l'une sur l'autre (*fig.* 2).

Ces résultats mettent en évidence trois transitions dans les modes d'épitaxie du zirconium sur un clivage de NaCl. La première transition entre 20 et 100° fait passer d'une structure polycristalline à une structure fibreuse; la seconde transition entre 100 et 200° conduit d'une structure fibreuse à une structure monocristalline; et enfin une troisième transition

entre 300 et 350° indique un changement d'orientation de la structure monocristalline. Ces résultats peuvent s'interpréter dans le cadre de la théorie de D. Walton [(3), (4)].

Cet auteur établit une relation entre la vitesse de vaporisation et la température d'épitaxie. Après avoir défini les notions de germe critique : plus petit assemblage d'atomes stable à une température donnée; et le

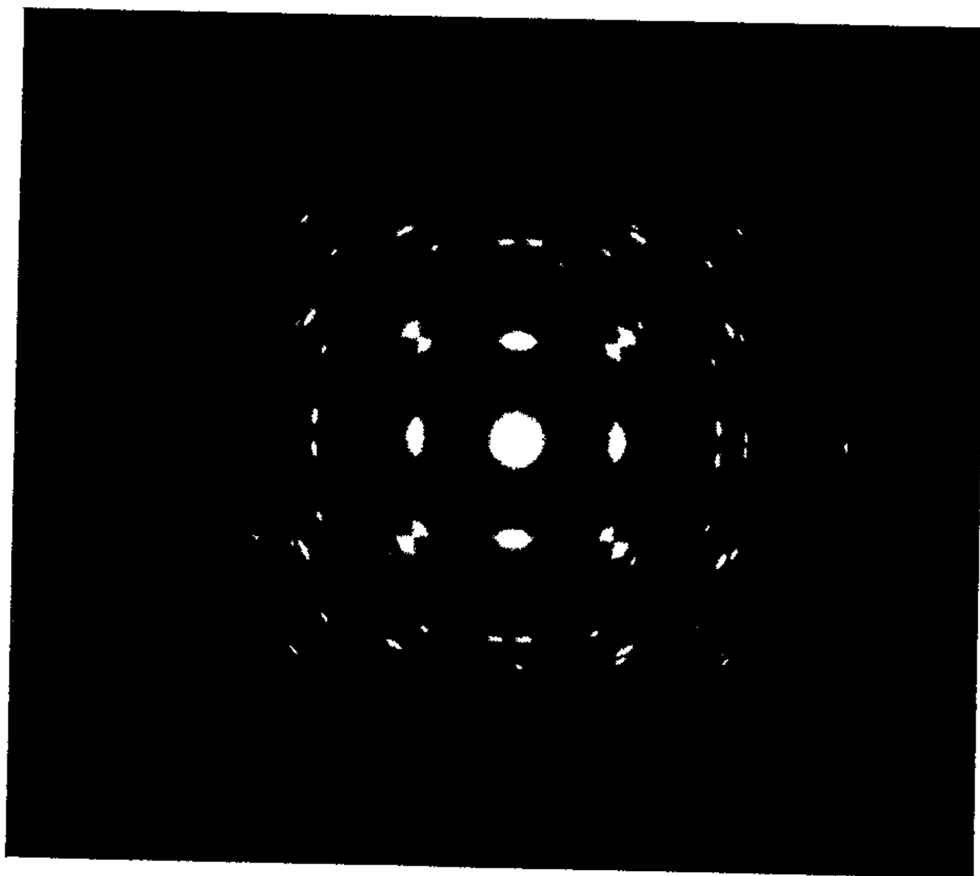


Fig. 1. — Zirconium déposé sur NaCl à 200°C. $(0\bar{3}.4)_M//(001)_S$.

noyau critique : assemblage d'atomes tel que l'adjonction d'un seul atome dans une position bien définie conduise au germe critique; D. Walton définit la température d'épitaxie comme la température à laquelle le nombre d'atomes qui arrivent sur le germe critique est égal

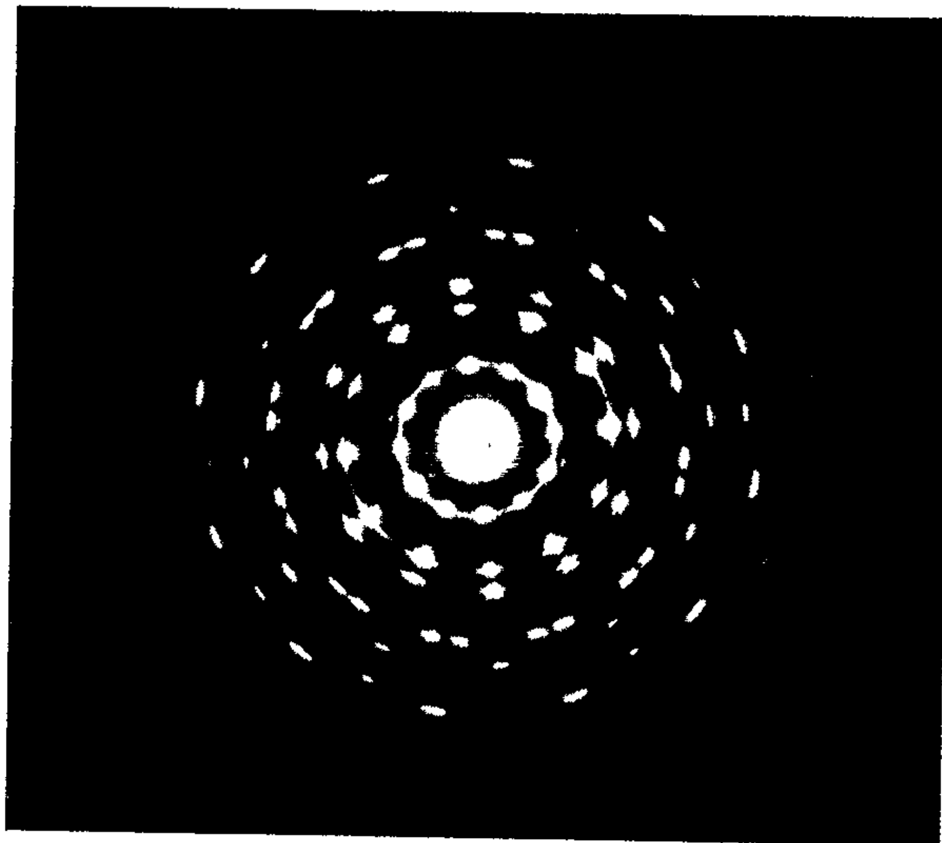


Fig. 2. — Zirconium déposé sur NaCl à 400°C. $(00.1)_M//(001)_S$.

au nombre d'atomes qui en partent. Pour une vitesse d'évaporation donnée, on aura des températures d'épitaxie T_0, T_1, ..., T_n correspondant à des noyaux critiques à 1, 2, ..., n liaisons par atome.

Le plus petit noyau critique concevable comporte un seul atome, ceci conduit à une couche polycristalline. Le noyau critique suivant est

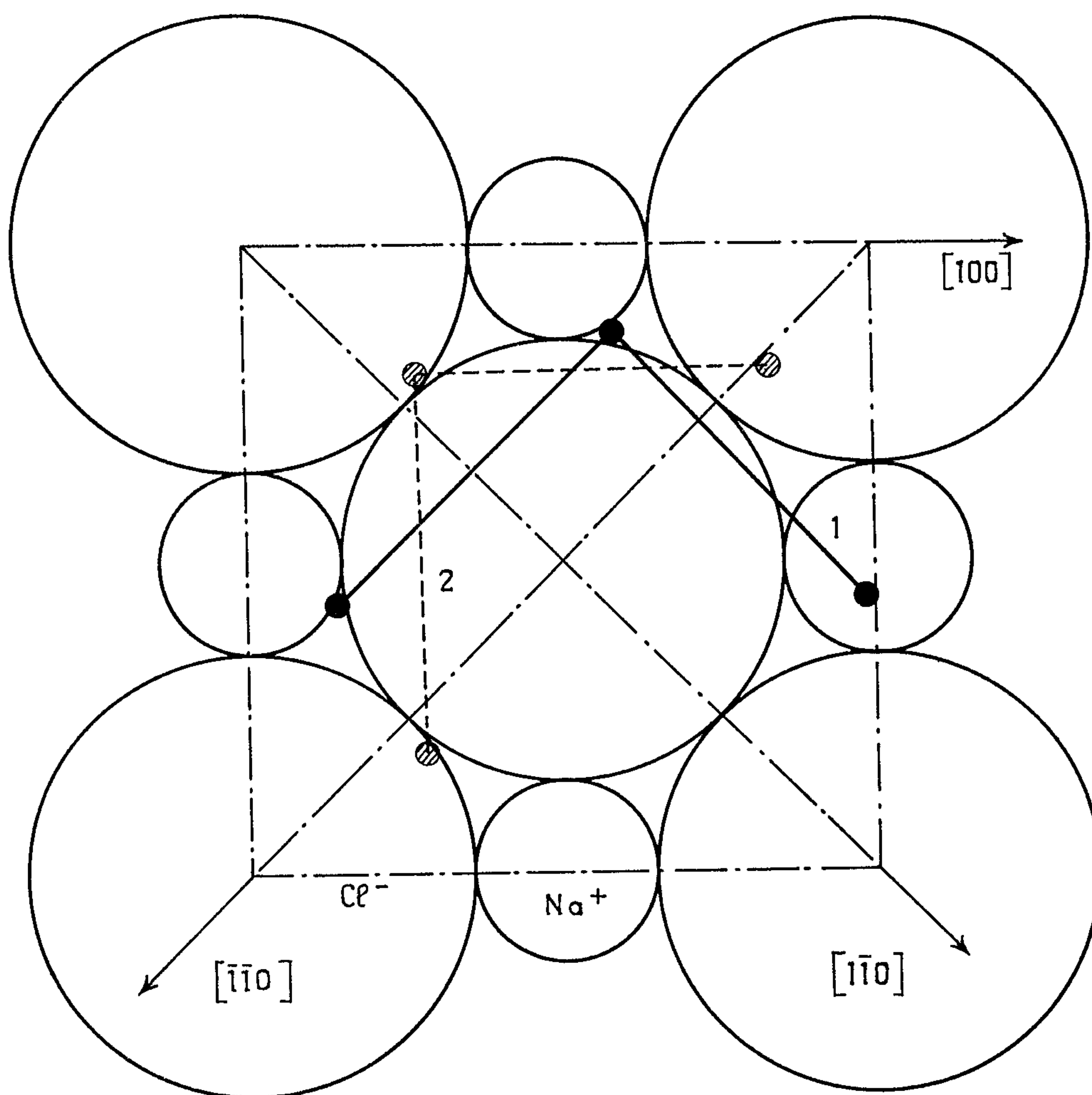


Fig. 3. — Dispositions du noyau critique.
1, paire parallèle à [110]; 2, paire parallèle à [010].

constitué d'une paire d'atomes avec une seule liaison, les paires se fixant au hasard sur la surface on devrait assister au développement d'une couche polycristalline. On explique la structure fibreuse observée en supposant le noyau critique constitué effectivement d'une paire d'atomes, et en tenant compte de l'influence du sel récepteur. On suppose en première approximation que le sel est constitué de sphères dures selon le modèle de la figure 3. On peut montrer que pour les germes critiques formés à

partir de la paire par adjonction d'un troisième atome, ce dernier sera d'autant plus près d'un minimum de potentiel que la paire sera plus proche d'une direction [110] du sel.

La seconde transition a lieu lorsque le noyau critique comporte deux liaisons par atome, des deux configurations possibles (*fig.* 4 *a* et 4 *b*), la

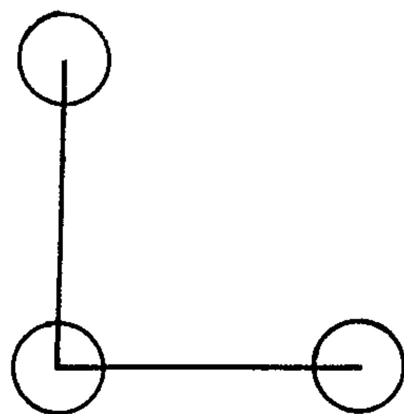


Fig. 4 *a*.

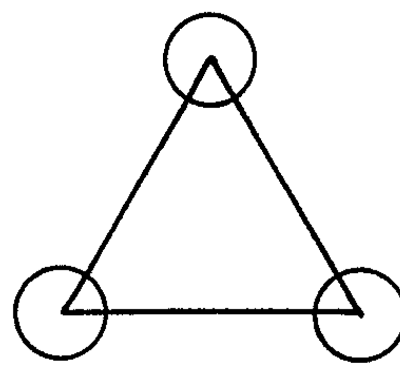


Fig. 4 *b*.

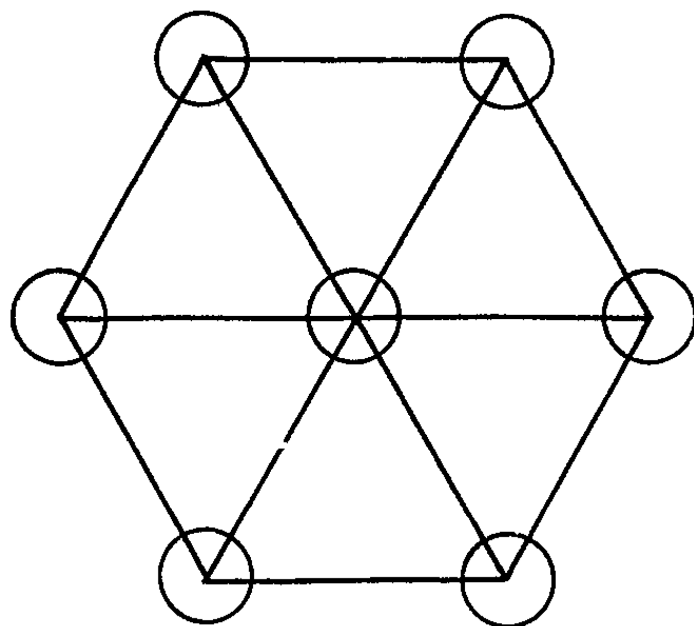


Fig. 4 *c*.

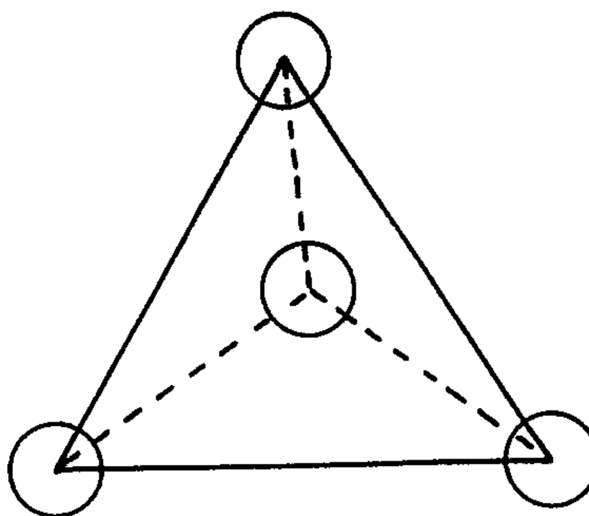


Fig. 4 *d*.

Fig. 4. — Configurations des noyaux critiques.
Fig. 4 *a* et *b*. — Deux liaisons par atome;
Fig. 4 *c* et *d*. — Trois liaisons par atome.

première seule conduit à l'orientation $(0\bar{3}.4)$. La seconde conduirait à une orientation (00.1) qu'on n'observe pas et qui, en fait, exige un noyau critique à trois liaisons par atome correspondant à la troisième transition. Les figures 4 *c* et 4 *d* donnent les deux configurations possibles de ce nouveau noyau qui conduit, dans les deux cas, à l'orientation (00.1). La présence de germes à symétrie ternaire et à symétrie sénaire sur les préparations indiquent que les deux configurations coexistent.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) M. Denoux et J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4683.
(2) A. Catlin, A. J. Bellemore et R. R. Humphris, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 251.
(3) D. Walton, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2182.
(4) D. Walton, *Phil. Mag.*, 7, 1962, p. 1671.

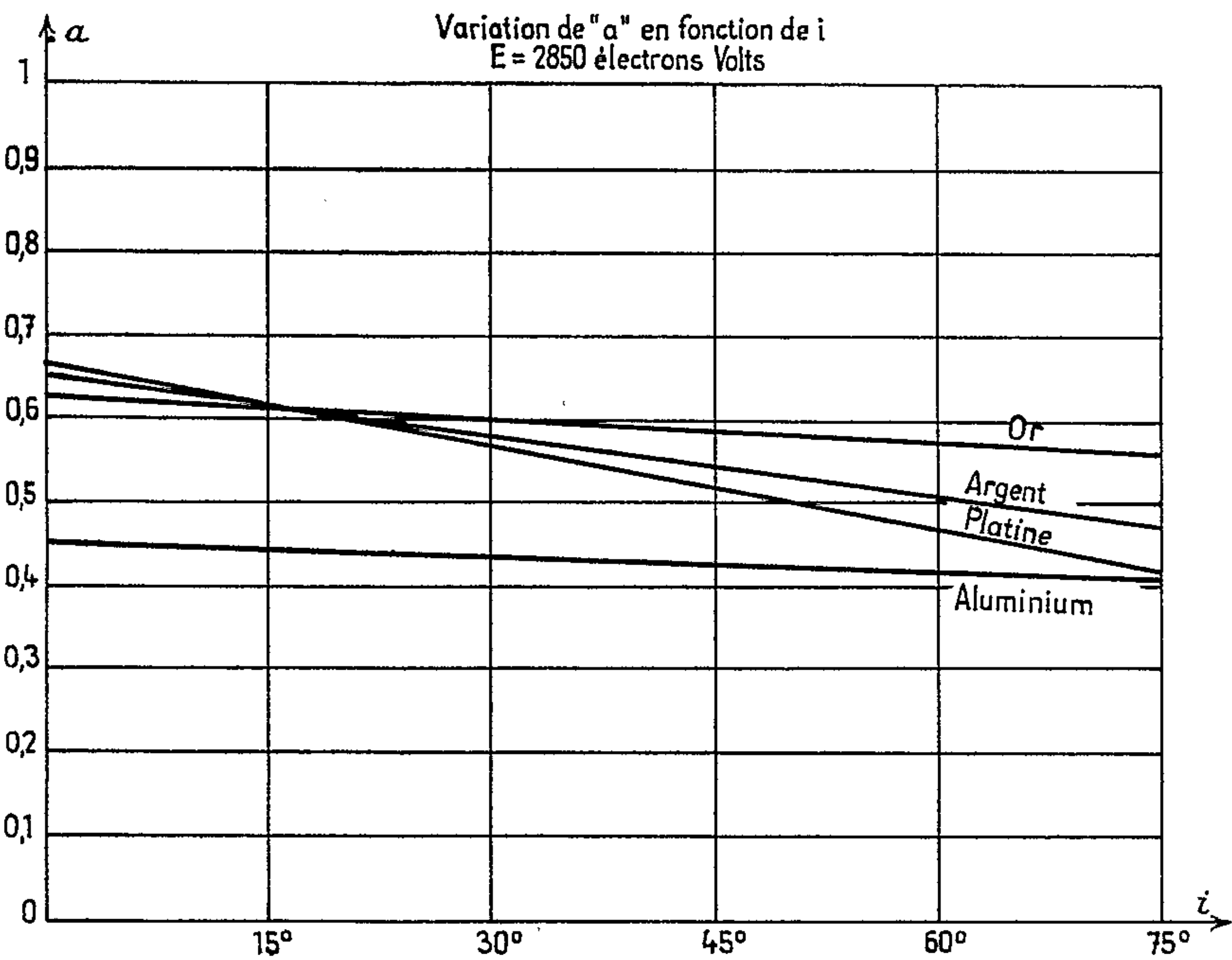
(*Laboratoire de Rayons X, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 21 décembre 1964.)

Note présentée le 30 novembre 1964, de M. *F. Marcel Devienne*, Détermination et variation des coefficients d'accommodation des atomes d'argon de haute énergie par rapport à différents métaux :

Page 4577, la figure 3, doit être remplacée par la suivante :



CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation et propriétés physicochimiques et électrochimiques de la variété* ε-MnO_2. Note (*) de MM. **Léopold Pons** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est possible de transformer totalement le nitrate de manganèse en ε-MnO_2 dont nous donnons un certain nombre de propriétés physicochimiques. Cette variété possède des propriétés électrochimiques remarquables malgré une très faible surface spécifique, ce qui repose le problème des mécanismes cathodiques dans les cellules galvaniques.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que l'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition de $(NO_3)_2Mn$ pouvait conduire partiellement à la variété ε-MnO_2 signalée par Glemser-Meisieck (2). Nous avons pu préciser cette influence et dans certaines conditions de température et de contact de la vapeur et du nitrate en fusion, il est possible de transformer totalement ce dernier en ε-MnO_2. En opérant en outre en présence de vapeur marquée à O_{18}, nous avons pu montrer que cet oxygène se retrouvait dans le réseau de ε-MnO_2, ce qui permet donc de penser que l'eau joue bien un rôle dans cette formation.

Du point de vue physicochimique et électrochimique, nous avons mesuré la surface spécifique par la méthode B. E. T., la surface obtenue est très faible, de l'ordre de $1\ m^2/g$. Sur le plan électrochimique, par la méthode de Cahoon (3) modifiée par Morheouse et Gliksmann (4), nous avons obtenu des quantités d'énergie supérieures de 20 à 40 % à celles fournies par la variété γ-MnO_2 classique. Ceci confirme, à notre avis, que c'est bien plus l'état de la surface [(4), (5)] que sa grandeur qui est essentiel dans les processus électrochimiques. Nous avons pu mesurer la résistivité de ε-MnO_2 et montré qu'elle se situe entre celle de β-MnO_2 et de γ-MnO_2. Cette résistivité obtenue par extrapolation à pression infinie, donne des valeurs de l'ordre de $13\ \Omega/cm$ pour γ-MnO_2, $4\ \Omega/cm$ pour ε-MnO_2 et $0{,}15\ \Omega/cm$ pour β-MnO_2. La conductivité en fonction de la température confirme un comportement semi-conducteur avec une énergie d'activation de l'ordre de 0,41 eV contre 0,30 eV pour β-MnO_2 et 0,56 eV pour γ-MnO_2.

Pour préciser la nature de ε-MnO_2, nous avons réalisé une étude thermogravimétrique et une analyse thermique différentielle dans l'air et sous vide. Cette étude détaillée sous vide met en évidence une perte d'eau pour ε-MnO_2 puis, aux environs de 310°C, une transformation en β-MnO_2 dont la cristallinité varie avec la durée et la température de transformation. La variété β-MnO_2 obtenue après déshydratation sous vide de ε-MnO_2 est susceptible de se réoxyder spontanément à l'air à température ordinaire. Il est possible de montrer ainsi que la structure β peut exister pour des teneurs en oxygène correspondant aux formules allant de $MnO_{1,90}$

à $MnO_{2,00}$. La présence de groupes OH reste encore très probable pour ε-MnO_2 comme pour γ-MnO_2.

Pour compléter l'étude de la transformation, nous avons également appliqué les vues de Vetter (7) sur les oxydes métalliques et montré que la transformation ε → β-MnO_2 se fait en phase unique, puis en présence de deux phases ε et β. De ces mesures nous avons pu déduire une valeur



Fig. 1.

de la tension redox d'environ 770 mV par rapport à l'électrode à hydrogène à 25°C, pour un pH de l'ordre de 7, en milieu 0,01 M de KH_2PO_4 et 0,01 M de Na_2HPO_4.

Sur le plan cristallin, et microdiffraction électronique, il apparaît que ε-MnO_2 est microcristallin et que sa structure semble être monoclinique. Des valeurs des paramètres ont pu être obtenues, avec cependant une précision très limitée, à partir des diagrammes X dont les raies sont assez larges en raison de la finesse des grains ($a = 7{,}2$ Å, $b = 3{,}1$ Å, $c = 4{,}5$ Å, $\beta = 92°$).

Une étude par réduction à l'hydrazine nous a permis de montrer que ε-MnO_2 conduit à une structure mal cristallisée du genre γ-MnO_2.

Une telle transformation d'une structure microcristalline en une autre mal cristallisée nous paraît intéressante pour préciser les conditions de formation de structures genre γ-MnO_2 (*fig.* 1 et 2 par microscope électronique). Cet ensemble de résultats nous conduit à confirmer certaines vues anciennes [(10), (11), (12)] sur les processus de réduction des bioxydes. En effet, ε-MnO_2 présente ce fait *très nouveau qu'un bioxyde de très petite surface déterminée par adsorption d'un gaz, peut parfaitement être très actif sur le plan électrochimique.* Il en résulte que pour un tel bioxyde les échanges



Fig. 2.

de charge lors de la réduction nous semblent devoir être des processus rapides qui dépendent essentiellement de défauts atomiques du réseau. Ces défauts ont pour conséquence probable de modifier la valeur des énergies des niveaux accepteurs et de leurs densités de charges. Il nous semble que ces phénomènes sont étroitement liés à la position des bandes $3d$ par rapport au niveau de Fermi des électrons dans le cristal. Toutefois, la présence de groupe OH paraît toujours nécessaire, au moins dans une phase préliminaire des mécanismes. Notons que la diffusion microscopique des protons dans le réseau semble se faire à partir de la surface même des cristallites, donc probablement à la faveur de l'existence des défauts atomiques du réseau (*fig.* 2).

Enfin, on peut penser que les mécanismes d'adsorption mis en jeu pour la détermination des surfaces spécifiques ne sont pas du même type que ceux relatifs aux ions en solution. Cette adsorption d'ions paraît essentielle pour les transferts de charges et la réduction en phase solide ([13]) de l'oxyde.

Cet ensemble de premiers résultats nouveaux devrait être complété par des mesures magnétiques (paramagnétisme et R. M. E.) et par d'autres études électrochimiques.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) L. Pons et J. Brenet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2825.
([2]) O. Glemser et M. Meisieck, *J. Prakt. Chem.*, 5, 1958, p. 219.
([3]) N. C. Cahoon, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 1952, p. 343.
([4]) C. K. Morehouse et R. Gliksmann, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 94.
([5]) J. Brenet et A. Heraud, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1598.
([6]) J. Brenet et A. M. Moussard, *Rev. gén. Électr.*, 61, 1952, p. 405.
([7]) K. J. Vetter, *Z. Electrochem.*, 66, 1962, p. 577.
([8]) W. Feitknecht, H. R. Oswald, V. Feitknecht et Seimann, *Helv. Chem. Acta*, 43, 1960, p. 239.
([9]) G. Coeffier et J. Brenet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2835.
([10]) J. Brenet, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1036.
([11]) J. Brenet, A. Grund et A. M. Moussard, *Rev. gén. Électr.*, 64, 1955, p. 513.
([12]) J. Brenet, *Electrochem. Act.*, 1, 1959, p. 231.
([13]) J. Brenet, *C. R.* 8e *Réunion du C.I.T.C.E.*, Madrid, 1956, Ed. Butterwarths, Londres, 1957, p. 394.

(Laboratoire d'Électrochimie et Chimie physique du Corps solide de la Faculté des Sciences, 2, rue Gœthe, Strasbourg.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Généralisation de la relation de Onsager, dans le cas de plusieurs domaines de dispersion diélectrique.* Note (*) de MM. **Jean Barriol** et **René Diguet**, présentée par M. Georges Champetier.

Une première relation obtenue précédemment dans l'hypothèse $\varepsilon_\infty = n^2$ est étendue au cas $\varepsilon_\infty \neq n^2$. On montre alors :
1° qu'on retrouve approximativement la relation de Debye;
2° que l'application des relations obtenues à l'éthanol et au propanol conduit à une valeur bien définie du moment permanent.

Dans une Note précédente, nous avons indiqué une modification de la relation de Onsager pour un champ électrique de fréquence variable, qui prenait alors la forme

$$(1)\qquad \frac{(\varepsilon^* - n^2)(2\varepsilon^* + 1)}{\varepsilon^*(n^2+2)} = \frac{4\pi N\mu^2}{(1-g_0\alpha).3kT}\,\frac{1}{(1+j\omega\tau)},$$

avec

$$1 - g_0\alpha = \frac{3(2\varepsilon_0 + n^2)}{(2\varepsilon_0+1)(n^2+2)}.$$

La relation (1) suppose que les phénomènes de dispersion diélectrique sont susceptibles d'être décrits au moyen d'un temps de relaxation unique. Dans de nombreux cas, les alcools notamment, plusieurs domaines de dispersion peuvent être mis en évidence. On est donc conduit à représenter les faits en ajoutant dans (1) d'autres termes de dispersion de même nature mais correspondant à des temps de relaxation τ', τ'', ... très inférieurs à τ. Nous supposons en conséquence que dans le premier domaine de dispersion, allant jusqu'à $\omega = 0$, on puisse écrire $\omega\tau' = \omega\tau'' \simeq 0$. La relation (1) doit alors être remplacée par

$$(2)\qquad \frac{(\varepsilon^* - n^2)(2\varepsilon^* + 1)}{\varepsilon^*(n^2+2)} = \frac{4\pi N\mu^2}{(1-g_0\alpha).3kT}\,\frac{1}{(1+j\omega\tau)} + C,$$

où C représente une certaine constante. Si nous considérons les fréquences les plus élevées de ce domaine, c'est-à-dire telles que $\omega\tau \gg 1$, la constante C apparaît liée à la valeur limite ε_∞ de ce domaine, soit

$$C = \frac{(\varepsilon_\infty - n^2)(2\varepsilon_\infty + 1)}{\varepsilon_\infty(n^2+2)}.$$

Il en résulte la forme définitive de (2) :

$$(3)\qquad \frac{(\varepsilon^* - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon^*\varepsilon_\infty + n^2)}{\varepsilon^*\varepsilon_\infty(n^2+2)} = \frac{(2\varepsilon_0+1)(n^2+2)}{2\varepsilon_0+n^2}\,\frac{4\pi N\mu^2}{9kT}\,\frac{1}{1+j\omega\tau}.$$

Nous appliquons d'abord cette relation pour $\omega = 0$, ce qui donne

$$(4)\qquad \frac{2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{(n^2+2)^2}\left(1 + \frac{n^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_\infty}\right)\left(1 + \frac{n^2}{2\varepsilon_0}\right)\left(1 + \frac{1}{2\varepsilon_0}\right)^{-1} = \frac{4\pi N\mu^2}{9kT},$$

soit, pour $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_\infty$:

$$\frac{4\pi N\mu^2}{9kT} = \frac{2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{(n^2+2)^2}. \tag{5}$$

La relation (3) peut, en conséquence de (4), prendre la forme

$$\frac{(\varepsilon^* - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon^*\varepsilon_\infty + n^2)}{\varepsilon^*\varepsilon_\infty} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_0\varepsilon_\infty + n^2)}{\varepsilon_0\varepsilon_\infty}\,\frac{1}{1+j\omega\tau},$$

soit, pour $\varepsilon_\infty > n^2$, une forme qui diffère très peu de la relation phénoménologique de Debye :

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1+j\omega\tau}.$$

Nous avons appliqué la relation (5) à l'éthanol et au propanol en prenant les données de la littérature. Nous avons indiqué précédemment (2) que la valeur des incréments obtenus alors apparaissait à peu près constante. Le calcul actuel, qui tient compte de $\varepsilon_\infty \neq n^2$, permet de préciser cette idée.

Les résultats expérimentaux sont bien représentables en introduisant l'hypothèse d'un moment dipolaire à peu près indépendant de la température et voisin pour les deux alcools.

Éthanol.

t °C.	ε_0.	ε_∞.	μ(D).	Référence.
50	20,9	5,0	2,64	(3)
35	22,9	4,7	2,72	(3)
25	24,35	4,5	2,77	(3)
15	25,9	4,9	2,78	(3)
5	27,7	4,7	2,84	(3)
−5	29,5	5,0	2,86	(3)
−117,4	63,9	(6,0)	3,52	(4)

n-propanol.

t °C.	ε_0.	ε_∞.	μ(D).	Référence.
−46	32,8	4,2	3,24	(5)
−70	38,5	4,4	3,32	(5)
−92	43,7	4,7	3,36	(5)
−100,4	47,6	4,9	3,48	(6)
−110	50,0	4,9	3,60	(5)
−113	52,2	5,2	3,73	(6)
−118	54,7	5,0	3,79	(5)
−120	55,2	5,2	3,49	(7)
−123	57,0	5,2	3,52	(5)
−127	54,6	5,32	3,40	(6)
−130	60,3	5,3	3,57	(5)
−132	60,6	5,3	3,55	(7)
134	62,3	5,4	3,68	(5)
−138	64,8	5,5	3,70	(5)
−140	64,0	5,58	3,51	(7)
−142	66,5	(5,6)	3,55	(5)
−145	67,4	5,7	3,54	(7)
−150	(71,6)	6,35	3,55	(7)

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) J. Barriol, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4010.
(2) J. Barriol et A. Weisbecker, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4643.
(3) Sagal, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2438.
(4) Hassion-Cole, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1756.
(5) Denney, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1268.
(6) Davidson, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1484.
(7) Davidson, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1389.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences,
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence du polymorphisme du méthyl-3 isopropyl-5 phénol (métathymol).* Note (*) de M. **Robert Perrin** et Mme **Danièle André**, présentée par M. Georges Champetier.

En déterminant la courbe de fusion, la densité, la constante diélectrique et le spectre de diffraction X du méthyl-3 isopropyl-5 phénol, nous montrons dans cette étude que cette substance existe sous deux formes cristallines.

Le méthyl-3 isopropyl-5 phénol est l'isomère le moins connu du thymol ordinaire. Nous l'avons préparé, dans le dichloro-1.2 éthane, par action du chlorure d'aluminium sur le méthyl-3 isopropyl-4 phénol (parathymol) [1]. La substance obtenue a été caractérisée par son point de fusion, son analyse élémentaire et son spectre infrarouge. Par distillation fractionnée sur colonne chargée puis application de la méthode de la zone fondue, nous avons obtenu des échantillons très purs de ce phénol.

C'est à partir de tels échantillons que nous avons tenté de déterminer le point de cristallisation. La substance refroidie reste en surfusion jusqu'à environ 30°C; alors apparaissent quelques cristaux puis, après quelques dizaines de secondes, la substance se prend en masse. L'équilibre entre phase liquide et cristaux ne pouvant être atteint, nous avons déterminé le point de fusion de cette substance. Si celle-ci est chauffée à environ 90°C et solidifiée à 12°C, on obtient la courbe de fusion présentée sur la figure 1. Cette courbe met en évidence l'existence de deux points de fusion, l'un à 37,7°C et l'autre à 48,5°C.

Tableau I.

Distances réticulaires (en angströms).

Forme fondant à 48,5°C.		Forme fondant à 37,7°C.	
m	17	TF	12
TF	10.7	tf	10,4
tf	8,2	f	9.1
m	7,1	f	7.7
TF	5,37	f	6.3
f	4,79	F	5.6
f	4,33	F	5,0
TF	4,13	TF	4.18
m	3,86	f	3.86
m	3,56	tf	3.49
f	3.30	f	3.20
f	3,08	f	3.05
f	2.88	f	2.84
		f	2,62
		m	2,10

TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

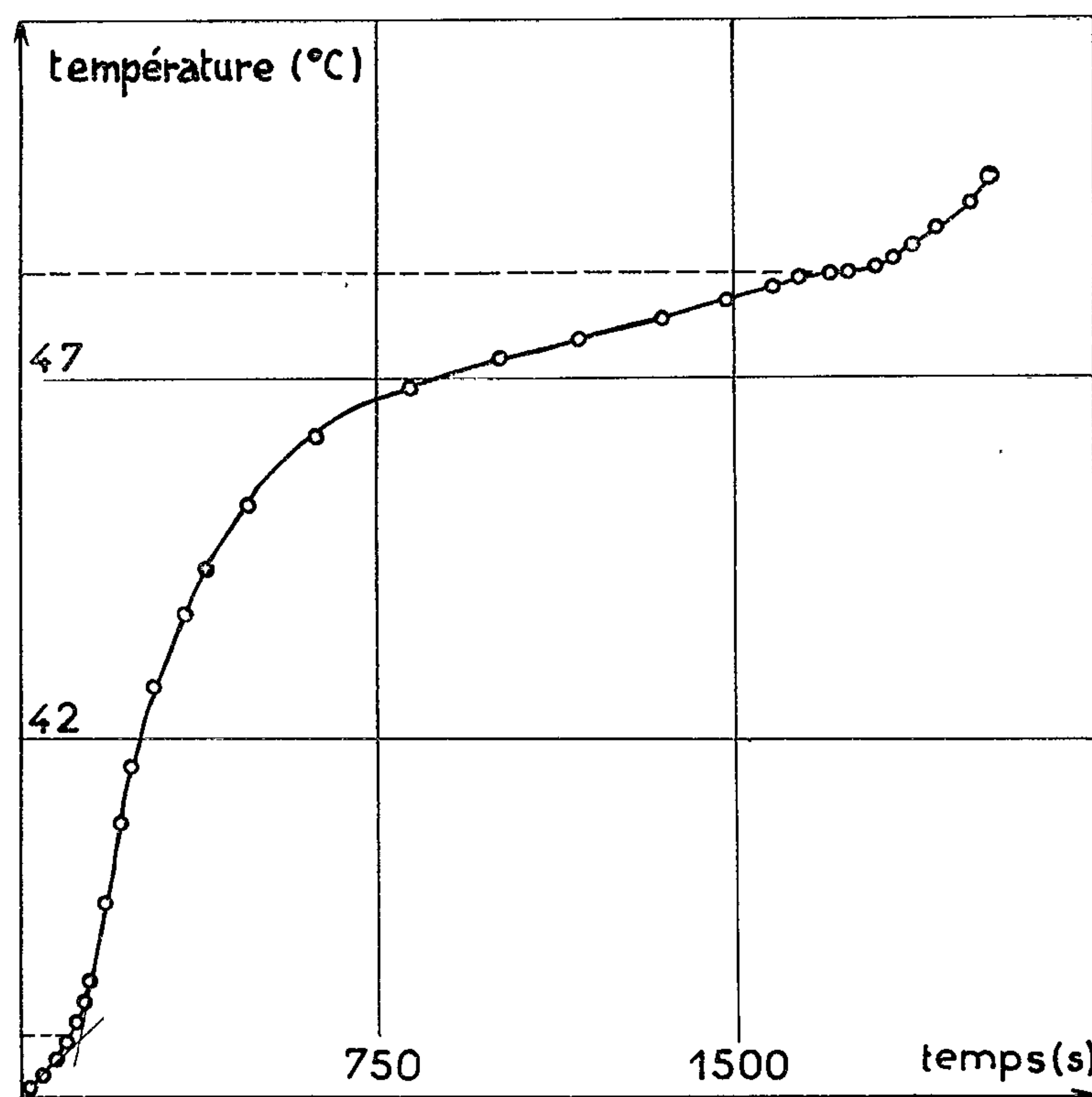


Fig. 1. — Courbe de fusion du métathymol.

Afin de confirmer l'existence de deux variétés polymorphiques de ce phénol, nous avons déterminé le spectre de diffraction X de cette substance restée à l'état solide depuis un certain temps (F 48,5°C) et le spectre de diffraction X de la même substance juste après chauffage à 90°C et retroidissement à 12°C (F 37,7°C) [2]. Nous avons employé une chambre de Debye-Scherrer de 57,3 mm de diamètre et le rayonnement K_α du cuivre. Nous donnons dans le tableau I les deux séries de distances réticulaires obtenues. Les différences constatées mettent bien en évidence l'existence de deux formes cristallines.

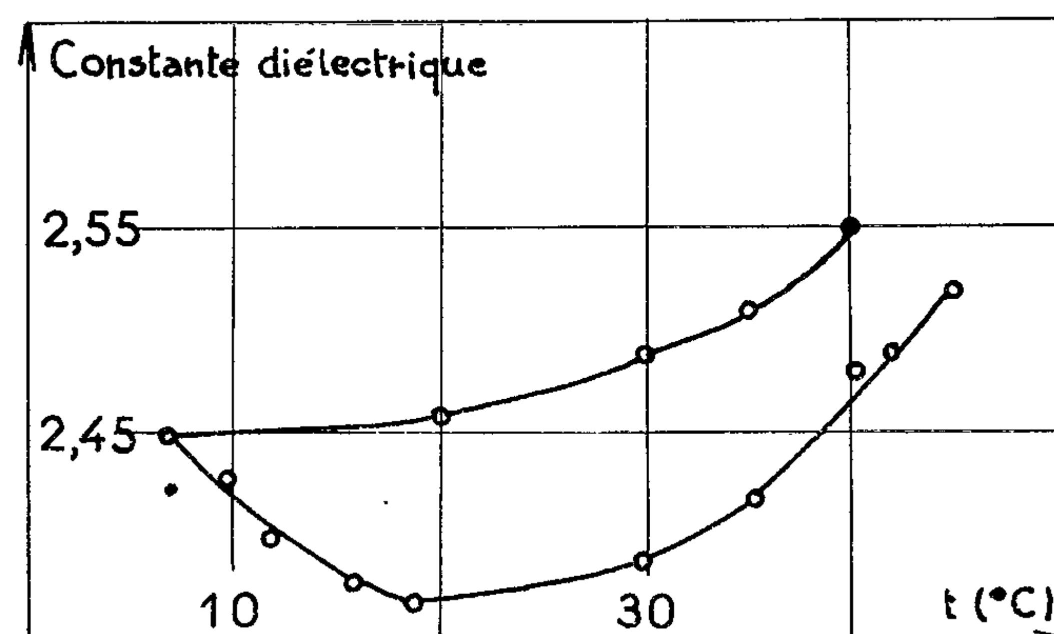


Fig. 2. — Constante diélectrique du métathymol.

La mesure de la constante diélectrique de ce phénol à l'état solide montre aussi qu'il existe sous deux formes cristallines. La courbe supérieure de la figure 2 donne la constante diélectrique de la substance laissée un certain temps à l'état cristallisé. La courbe inférieure est obtenue à partir du produit chauffé à 90°C puis brusquement refroidi à 12°C. Lorsque la température s'élève, la constante diélectrique diminue d'abord puis augmente à nouveau en décrivant la courbe inférieure de la figure 2.

Notons enfin que, contrairement à la densité à l'état solide du thymol ordinaire qui varie linéairement avec la température même à l'état surfondu, la densité du métathymol diminue d'une façon anormale à la température de 40°C. On trouve $d_4^{40} = 0,9666$ alors que l'extrapolation linéaire donne $d_4^{40} = 0,9734$.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) A. E. Tchitchibabine, *Ann. Chim.*, 17, 1942, p. 316.

(2) Ces spectres ont été obtenus au Laboratoire de Minéralogie théorique et appliquée de la Faculté des Sciences de Lyon sous la direction de M. P. Michel et de Mme M. Perrin.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon, 7e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de la surface réactionnelle d'une électrode par la méthode potentiostatique impulsionnelle.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay, Eugène Levart** et **Emmanuel Poirier d'Angé d'Orsay**, présentée par M. Georges Champetier.

On propose un procédé d'exploitation des résultats des mesures potentiostatiques impulsionnelles permettant de déterminer, pour une réaction d'électrode, la densité de son courant d'échange et la vraie surface réactionnelle. Appliqué à l'étude des phénomènes d'activation ou d'inhibition, ce procédé permet de conclure s'ils sont de nature géométrique ou cinétique.

Différentes méthodes ont déjà été proposées pour déterminer l'aire réactionnelle des électrodes quand il y a recouvrement [(1), (2)] ou développement (3) de la surface. La présente Note a pour objet d'exposer un moyen nouveau et plus général de traiter ce problème.

Le procédé proposé résulte d'une exploitation particulière de la méthode potentiostatique impulsionnelle. Celle-ci consiste, rappelons-le, à imposer brusquement à l'électrode une surtension η et à suivre l'évolution du courant I correspondant. Cette méthode, appliquée à l'étude d'une réaction d'électrode constituée d'une étape de transfert électronique associée à un processus de diffusion semi-infinie linéaire, conduit à la relation suivante, valable pour les temps courts (4) :

$$(1)\qquad I = S i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT}\eta\right) - \exp\left[-(1-\alpha)\frac{nF}{RT}\eta\right]\right\}\left(1 - \frac{2\lambda}{\sqrt{\pi}}\sqrt{t}\right).$$

où

$$(2)\qquad \lambda = \frac{i_0}{nF}\left\{ c_r^{-1} D_r^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) + c_o^{-1} D_o^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-(1-\alpha)\frac{nF}{RT}\eta\right]\right\},$$

où c_o, c_r, D_o et D_r représentent respectivement les concentrations et les coefficients de diffusion des espèces oxydée et réduite; i_0 est la densité du courant d'échange.

Dans la formule (1), S représente la surface réactionnelle, c'est-à-dire la surface qui participe effectivement aux échanges des charges entre le métal et la solution. Dans le cas de recouvrement de l'électrode par un corps étranger à la réaction, cette surface est inférieure à l'aire géométrique S_0 (le cas moins fréquent où la surface recouverte participe elle aussi à la réaction d'électrode, sera traité plus loin). Pour des électrodes solides, rugueuses ou divisées, elle est, au contraire, supérieure à S_0.

L'exploitation classique des mesures en régime potentiostatique consiste à tracer la courbe $I(\sqrt{t})$ et à extrapoler à $t = 0$ sa partie linéaire. De la valeur de $I_{t_0}(\eta)$ ainsi obtenue on déduit la valeur de i_0 :

$$(3)\qquad i_0 = \frac{I_{t_0}}{S\left\{\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT}\eta\right) - \exp\left[-(1-\alpha)\frac{nF}{RT}\eta\right]\right\}}$$

qui pour des surtensions faibles ($\eta \ll RT/\alpha nF$) devient

$$(4) \qquad i_0 = I_{t_0} RT (S n F \eta)^{-1}.$$

Notons alors p la pente de la partie linéaire de la courbe $I(\sqrt{t})$. D'après l'équation (1), cette pente s'exprime par

$$(5) \qquad p = 2\pi^{-\frac{1}{2}} \lambda I_{t_0}.$$

La méthode proposée consiste à utiliser comme variable le rapport p/I_{t_0}. Celui-ci est indépendant de la surface réactionnelle S ([5]). Dès lors, après remplacement dans la relation (5) de λ par l'équation (2), la densité de courant d'échange s'exprime par

$$(6) \qquad i_0 = \frac{\sqrt{\pi}\, nF}{2\left\{ c_r^{-1} D_r^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) + c_o^{-1} D_o^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-(1-\alpha)\frac{nF}{RT}\eta\right]\right\}} \frac{p}{I_{t_0}},$$

expression qui, contrairement à la relation (4), est indépendante de la surface réactionnelle. Pour les surtensions faibles, elle se simplifie comme suit :

$$(7) \qquad i_0 = \frac{\sqrt{\pi}\, nF}{2\left(c_r^{-1} D_r^{-\frac{1}{2}} + c_o^{-1} D_o^{-\frac{1}{2}}\right)} \frac{p}{I_{t_0}},$$

égalité qui permet de déterminer i_0 sans qu'il soit nécessaire de connaître l'aire réactionnelle. En revanche il est nécessaire de connaître les coefficients de diffusion D_o et D_r des espèces réagissantes.

Il est bien entendu que la détermination de la pente p ne doit se faire que pour des temps tels que l'épaisseur de la couche de diffusion soit devenue bien supérieure à l'épaisseur de la zone perturbée (par la présence de la couche diffuse, du recouvrement ou du développement de l'électrode). Cette condition n'est pas limitative en pratique puisque, au bout du temps nécessaire pour atteindre les conditions potentiostatiques, la couche de diffusion a généralement déjà atteint une épaisseur convenable. La réalisation de cette condition peut être toutefois délicate pour des surfaces fortement développées.

Il est en outre possible de calculer l'aire réactionnelle. En effet, en introduisant la valeur de i_0 trouvée dans l'équation (4), on obtient

$$(8) \qquad S = I_{t_0} RT (i_0 n F \eta)^{-1}.$$

La comparaison de l'aire réactionnelle ainsi déterminée avec l'aire géométrique S_0 permet de calculer S/S_0, degré de recouvrement ou coefficient de développement de l'électrode.

Remarquons que le cas simple d'une électrode dont la partie recouverte est électrochimiquement inerte, bien que fréquent, n'est pas unique. Le procédé ci-dessus exposé permet d'étudier également le comportement

d'une électrode dont la partie recouverte se caractérise par une densité de courant d'échange non négligeable.

Admettons que la densité de courant d'échange de la partie non recouverte reste égale à celle qui caractérise l'absence de corps adsorbables, hypothèse généralement acceptée pour des recouvrements faibles ([6]). Dans ces conditions, les équations suivantes peuvent être écrites :

$$(9) \qquad I_{i_0} = \frac{nF\eta}{RT}[S i_0 + (S_0 - S)\, i'_0],$$

$$(10) \qquad p = \frac{nF\eta}{RT}\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[S i_0 \lambda + (S_0 - S)\, i'^2_0 \frac{\lambda}{i_0}\right],$$

dans lesquelles i'_0 représente la densité de courant d'échange de la fraction de surface $(S_0 - S)$ recouverte. La solution du système des équations (9) et (10) permet de déterminer les valeurs de i'_0 et de S :

$$(11) \qquad i'_0 = i_0 \frac{I_{i_0} - \dfrac{\sqrt{\pi} p}{2\lambda}}{S_0 i_0 \dfrac{nF\eta}{RT} - I_{i_0}},$$

$$(12) \qquad S = \frac{I_{i_0} \dfrac{RT}{nF\eta} - S_0 i'_0}{i_0 - i'_0}.$$

Nous avons vérifié la validité des formules (7) et (8) sur une électrode $Zn(Hg)/Zn^{2+}$ à goutte pendante en milieu KNO_3 1 M, $c_{Zn} = c_{Zn^{2+}} = 5 \cdot 10^{-3}$ M. Deux expériences portant sur des électrodes constituées par une, puis par deux gouttes d'amalgame ont donné la même densité de courant d'échange ($i_0 = 4$ mA.cm^{-2}) et des surfaces réactionnelles respectivement égales aux surfaces géométriques calculées par pesée.

Nous avons ensuite introduit dans la solution ci-dessus une petite quantité (une goutte dans 100 ml) d'alcool octylique. Les courbes de réponse à l'impulsion potentiostatique, obtenues après l'établissement de l'équilibre d'adsorption, nous ont permis de constater que la densité de courant d'échange n'a pas varié et que la diminution observée du courant était due uniquement à une réduction de 40 % environ de la surface réactionnelle initiale.

Comme autre exemple d'application nous avons choisi le système Pt/Fe^{2+}, Fe^{3+} en milieu H_2SO_4 1 N. Le courant d'échange a été déterminé avant et immédiatement après une activation selon la méthode proposée par l'un de nous et consistant à polariser l'électrode anodiquement pendant 15 mn à +1,1 V/E. C. S. ([7]). Cette expérience a permis de constater que si la densité de courant d'échange n'avait pas sensiblement varié ($k = 3 \cdot 10^{-3}$ cm.s^{-1}), en revanche la surface réactionnelle est passée de 2,5 à 6,4 mm² pour une surface géométrique de 2,5 mm². La variation observée de l'activité de l'électrode doit donc être considérée dans ce

cas comme un phénomène de nature géométrique [(8), (9)] plutôt que catalytique. Ce résultat apporte une nouvelle justification de la méthode d'activation utilisée.

En conclusion, dans le cas simple, lorsque aucune variation de la densité de courant d'échange n'est observée, il est possible de déterminer avec une bonne précision le degré de recouvrement et dans certains cas le coefficient de développement. Dans le cas plus général, grâce à l'hypothèse de non-interaction, la détermination du degré de recouvrement ainsi que de la densité de courant d'échange sur la partie recouverte restent possibles.

Il faut noter que les hypothèses de calcul qui ont été utilisées trouvent une justification dans la conformité des résultats obtenus avec les propriétés qui peuvent être déduites à partir des isothermes d'adsorption.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) A. N. Frumkin, *Z. Physik*, 38, 1926, p. 792.
(2) W. Müller et W. Lorentz, *Z. physik. Chem.*, N.F., 27, 1961, p. 23.
(3) F. P. Bowden et E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.* (London), 120 A, 1928, p. 59.
(4) H. Gerischer et W. Vielstich, *Z. physik. Chem.*, N. F., 3, 1955, p. 16.
(5) D. D. Bump et A. E. Remick, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 981.
(6) J. H. M. Rek, *Thèse*, Utrecht, 1963.
(7) E. Lewartowicz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2996 et 253, 1961, p. 1260; *Electrochimica Acta*, 3, 1960, p. 28; *Bull. Soc. franç. Electr.*, 1960, p. 833; *J. Electroanal. Chem.*, 6, 1963, p. 11.
(8) J. O, M. Bockris, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 847.
(9) F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 934.

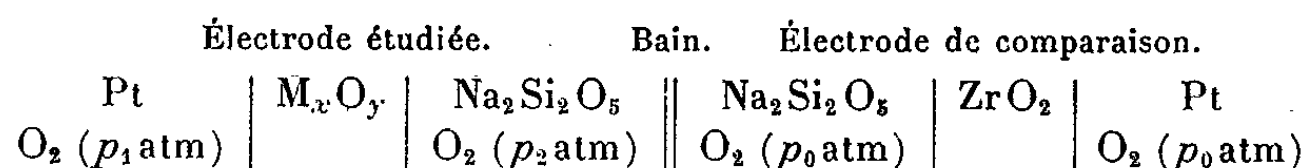
(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les tensions d'électrodes réfractaires en bain de disilicate de sodium fondu.* Note (*) de MM. **Jean Besson**, **Charles Deportes** et **Pierre Donneaud**, transmise par M. Georges Champetier.

On étudie l'influence des pressions partielles d'oxygène aux interphases sur les tensions d'une demi-chaîne $O_2(p_1)$, Pt | oxyde métallique | disilicate de sodium, $O_2(p_2)$ || à la température de 1250°C. Pour les différents oxydes étudiés (ZrO_2 stabilisée, ThO_2, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, SiO_2), ces tensions dépendent du mode de conduction de l'oxyde et de sa corrosion par le bain. Elles ne peuvent être comparées que sous une pression partielle d'oxygène donnée, la même aux deux interphases. Les résultats obtenus permettent aussi d'évaluer la part de conduction électronique des oxydes étudiés.

Peychès et Le Clerc [1] ont proposé un classement relatif de différents oxydes M_xO_y, d'après les valeurs des forces électromotrices des chaînes Pt | M_xO_y | Silicate | Pt. D'autres auteurs ont étudié l'effet d'une polarisation des chaînes précédentes sur la vitesse de corrosion de l'oxyde [[2], [3], [4]]. Nous avons cherché à préciser l'influence des pressions partielles d'oxygène aux interphases platine | oxyde (p_1) et oxyde | bain (p_2).

L'électrode de comparaison est une électrode en zircone [[5], [6]]. La chaîne complète est la suivante :



Électrode étudiée.			Bain.	Électrode de comparaison.	
Pt	M_xO_y	$Na_2Si_2O_5$	$Na_2Si_2O_5$	ZrO_2	Pt
O_2 (p_1 atm)		O_2 (p_2 atm)	O_2 (p_0 atm)		O_2 (p_0 atm)

dans laquelle M_xO_y est successivement : $ZrO_2(+MgO)$, ThO_2, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, SiO_2. Les pressions partielles d'oxygène p_1 et p_2 sont obtenues par mélange d'oxygène et d'argon [7].

Les figures 1, 2 et 3 représentent les résultats obtenus ($p_0 = 1$ atm) :

— Pour l'électrode en *zircone*, la tension est sensiblement indépendante de la pression extérieure p_2. Elle varie linéairement avec p_1 suivant la loi de Nernst.

A titre de comparaison, on a remplacé l'électrode en zircone par une électrode de platine, sous la même pression partielle p_1 d'oxygène (*fig.* 1). Pour les fortes valeurs de p_1, les tensions obtenues sont égales, mais, aux pressions plus faibles, la tension de l'électrode en platine s'écarte progressivement de la valeur théorique de Nernst. Ceci justifie le choix d'une électrode en zircone, plutôt qu'en platine, comme électrode de comparaison.

— Les courbes obtenues avec des électrodes en *thorine* et en *spinelle* (*fig.* 2) restent sensiblement linéaires, mais leur pente, plus faible en valeur absolue que celle de Nernst, dépend de p_2.

— La tension de l'électrode en *alumine* est indépendante de p_1 ; par contre, elle varie en fonction de p_2 (*fig.* 3) comme celle d'une électrode à oxygène.

— La tension d'une électrode en *silice* (*fig.* 2) varie avec p_1 et p_2, mais les courbes obtenues ne sont pas linéaires.

Ces résultats peuvent être interprétés comme suit :

Nous désignerons par α, β et γ les phases Pt, M_xO_y et $Na_2Si_2O_5$; par γ_s la couche de silicate au contact direct de l'oxyde, par $\bar{t}_e$ le nombre de transport moyen des électrons dans la phase β et par μ_i^π le potentiel chimique d'une espèce i dans une phase π.

La tension e de la demi-chaîne $O_2(p_1)$, $Pt \mid M_xO_y \mid Na_2Si_2O_5$, $O_2(p_2) \parallel$ peut être considérée comme la somme de quatre termes :

1° une tension e_1 à l'interphase $\alpha \mid \beta$;

2° une tension de jonction e_2 dans la phase β supposée non stœchiométrique;

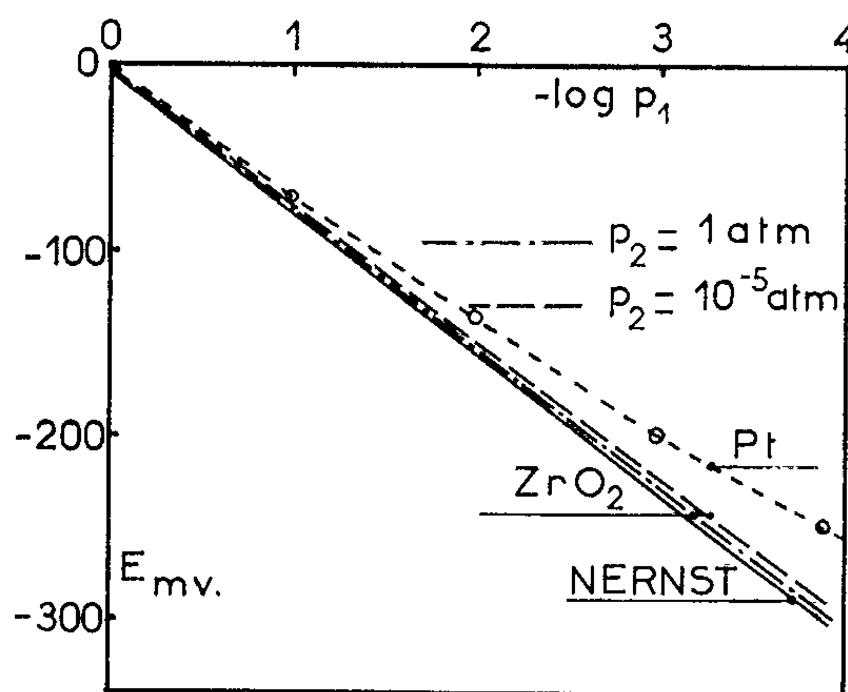


Fig. 1.

3° une tension e_3 à l'interphase $\alpha \mid \gamma_s$;

4° une tension de jonction entre γ_s et γ, que nous désignerons par e_J.

e_1 et e_3 peuvent être exprimés à partir des équilibres aux interphases et e_2 par la théorie de Wagner [(8), (9)] ou la thermodynamique des processus irréversibles [(10), (11)]. Le calcul conduit à l'expression :

$$(1) \qquad e = \frac{1}{4\mathcal{F}}(1 - \bar{t}_e)\,\mu_{O_2(p_1)} + \frac{1}{\mathcal{F}}\mu_{e^-}^{\alpha} - \frac{1}{2\mathcal{F}}\mu_{O^{2-}}^{\gamma_s} + \frac{\bar{t}_e}{4\mathcal{F}}\mu_{O_2(p_2)} + e_J.$$

Le terme e_J est lié aux gradients des concentrations ioniques entre γ et γ_s et, par conséquent, au phénomène de corrosion de l'oxyde. Il ne dépend pas de p_2.

La formule (1) montre alors que, pour une pression p_2 fixée, la tension des demi-chaînes étudiées est fonction linéaire de $\log p_1$, l'écart à la pente de Nernst permettant théoriquement d'évaluer $\bar{t}_e$.

En fait, par suite des perméabilités physique (12) et électrochimique (13) de l'oxyde, ainsi que de la lenteur de diffusion de l'oxygène moléculaire dans le silicate fondu, la pression à l'interphase $\beta \mid \gamma_s$ prend une valeur p'_2

différente de la pression p_2 mesurée au-dessus du bain. La formule (1) doit être modifiée ([14]). Elle reste toutefois utilisable dans trois cas limites :

a. $\bar{t}_e \neq 0$ (cas de ZrO_2) : Les courbes dépendent alors peu de p_2 (*fig.* 1). La réaction d'électrode se situe à l'interphase $\alpha|\beta$ et l'interphase $\beta|\gamma_s$ ne joue qu'un rôle de jonction ionique.

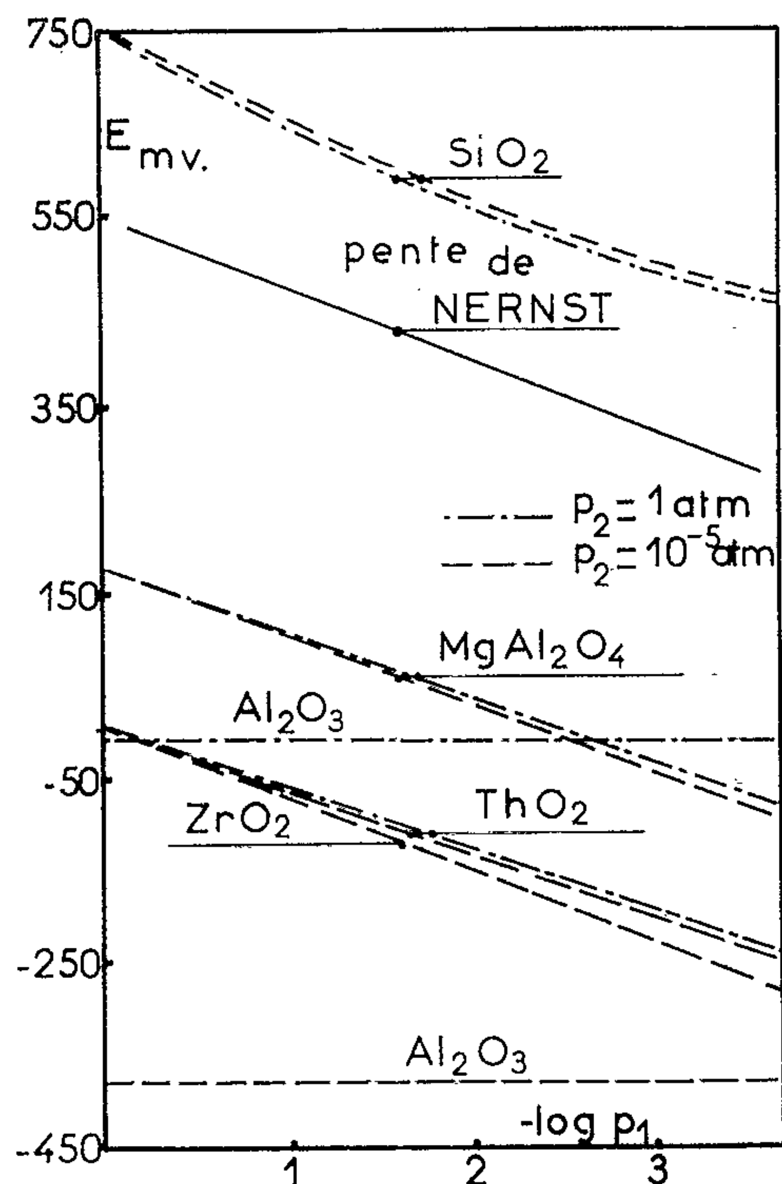


Fig. 2.

b. $\bar{t}_e = 1$ (cas de Al_2O_3) : Si alors la perméabilité physique est suffisamment faible, $p'_2 = p_2$. La tension de la demi-chaîne est indépendante de p_1, mais varie linéairement avec $\log p_2$ (*fig.* 3). La réaction d'électrode

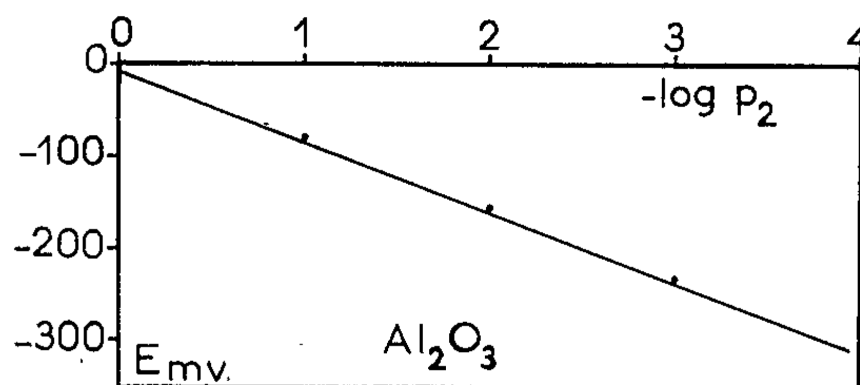


Fig. 3.

se situe à l'interphase oxyde|bain et l'interphase Pt|oxyde ne joue qu'un rôle de jonction électronique.

c. $p_1 = p_2$: On a alors toujours $p'_2 = p_2 = p_1$. Le nombre de transport $\bar{t}_e$ disparaît de la formule (1). La tension E de la demi-chaîne étudiée, mesurée

par rapport à l'électrode à oxygène sous la même pression $p_0 = p_1 = p_2$, devient

$$E = e_J + \frac{1}{2\mathcal{F}}(\mu^{\gamma}_{O^{2-}} - \mu^{\gamma_2}_{O^{2-}}).$$

Cette tension, nulle dans le cas de la zircone, peut prendre des valeurs importantes dans d'autres cas :

	Réfractaires.				
	ZrO_2.	ThO_2.	Al_2O_3.	$MgAl_2O_4$.	SiO_2.
Tension d'électrode (mV) ($p_1 = p_2 = p_0 = 1$ atm)...	0 ± 1	-2 ± 2	-9 ± 5	180 ± 10	770 ± 20

Elle n'a évidemment pas le caractère d'une tension d'électrode, mais est liée à l'apparition et à la diffusion dans le bain d'espèces ioniques provenant de la corrosion de l'oxyde. Elle peut donc effectivement servir à un classement relatif des oxydes, mais les mesures doivent être faites sous une pression partielle d'oxygène donnée, la même aux interphases platine | oxyde et oxyde | bain.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) P. LE CLERC et I. PEYCHES, *Verres et Réfractaires*, 7, 1953, p. 339.
(2) Y. GODRON, *Silicates industriels*, 24, 1963, p. 19.
(3) M. DODERO et M. DARCY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1842.
(4) M. DARCY, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Grenoble, juillet 1960.
(5) J. BESSON, C. DEPORTES et M. DARCY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1630.
(6) C. DEPORTES et M. DARCY, *Silicates industriels*, 26, 1961, p. 449.
(7) C. DEPORTES, G. ROBERT et P. DONNEAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 2221.
(8) C. WAGNER, *Z. Physik. Chem.*, 21, 1933, p. 25.
(9) C. WAGNER, *Proc. 7th Meeting C.I.T.C.E.*, Butterworths, Londres, 1957, p. 361.
(10) S. V. KARPACHEV et S. F. PAL'GUEV, *Electrochemistry of molten and solid electrolytes* (*Trans. Inst. Electrochem.*, no 1), Consultants Bureau, New-York, 1961, p. 63.
(11) D. T. BRAY et U. MERTEN, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 447.
(12) H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chem.*, 38, 1963, p. 87.
(13) J. BESSON, C. DEPORTES, M. KLEITZ, *Les électrolytes solides pour piles à combustibles* (in *Piles à combustibles*, Technip, sous presse).
(14) P. DONNEAUD, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Grenoble (à paraître).

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, boulevard Gambetta, Grenoble.*)

POLAROGRAPHIE. — *Un calcul des énergies de quelques dérivés aromatiques substitués en relation avec la polarographie de ces composés.* Note (*) de Mme JANE-MARIE BONNIER, MM. ANDRÉ BRAQUET et MAURICE GELUS, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les auteurs ont calculé l'énergie de la plus basse orbitale libre des méthylnaphtalènes et des méthylphénanthrènes et comparent les résultats du calcul à la valeur du potentiel de réduction polarographique de ces composés.

La substitution d'un hydrogène par un radical méthyle dans une molécule d'hydrocarbure aromatique conjugué alternant entraîne un déplacement des bandes du spectre électronique vers les grandes longueurs d'onde. Pour étudier de plus près la variation des niveaux d'énergie, nous avons calculé les énergies des orbitales moléculaires par la méthode de Huckel avec recouvrement. Ce calcul, qui nécessite l'introduction de paramètres, a été vérifié en confrontant les résultats théoriques avec des valeurs expérimentales du potentiel de réduction polarographique des méthylnaphtalènes et des méthylphénanthrènes. A cet effet, nous avons postulé, à la suite de Maccoll [1] l'existence d'une relation linéaire entre la valeur du potentiel de réduction et le coefficient définissant l'énergie de la plus basse orbitale libre. Cette relation linéaire a été vérifiée de nombreuses fois, notamment par Streitweiser [2], Hoijtink [3] et Pointeau [4]. Le calcul doit nous donner des résultats qui, dans la mesure où les paramètres choisis sont valables, vérifient la linéarité entre le potentiel et le coefficient de l'orbitale mise en jeu.

Méthode de mesure. — Nous avons utilisé la technique maintenant classique à savoir l'emploi de la diméthylformamide comme solvant, l'iodure de tétrabutylammonium comme sel support, les potentiels étant mesurés par rapport à l'anode à bain de mercure.

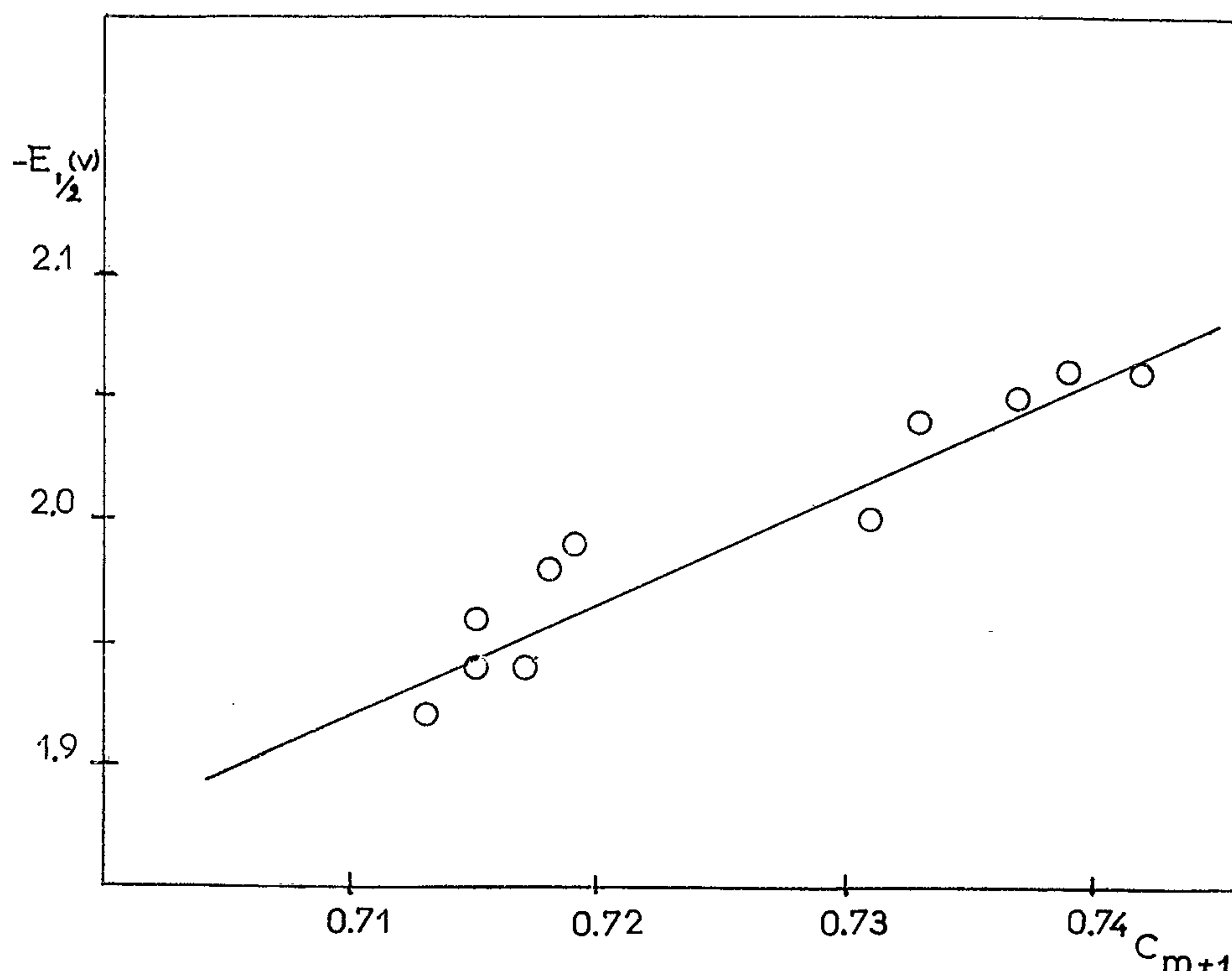
TABLEAU I.

Hydrocarbures.	$-E_{\frac{1}{2}}$ (*).	M_{m+1}.	$-E_{\frac{1}{2}}$ (**).
Naphtalène	2,00	0,731	1,994
1-méthylnaphtalène	2,05	0,737	2,02
2-méthylnaphtalène	-	0,733	2,04
1,5-diméthylnaphtalène	2,06	0,742	-
1,6-diméthylnaphtalène	-	0,739	2,06
Phénanthrène	1,92	0,713	1,92
1-méthylphénanthrène	1,94	0,717	-
2-méthylphénanthrène	-	0,715	1,94
3-méthylphénanthrène	-	0,716	1,98
4-méthylphénanthrène	1,96	0,715	-
9-méthylphénanthrène	1,98	0,719	1,97

(*) Nos résultats.
(**) Résultats publiés par A. Streitweiser et J. Schwager.

Résultats. — Les résultats coïncident généralement avec ceux donnés par A. Streitweiser et J. Schwager. Cet accord était attendu puisque nous avons adopté la même méthode de mesure (tableau I).

Discussion. — A. Streitweiser a vérifié dans le cas des hydrocarbures aromatiques non substitués la validité de la loi postulée par Maccoll, en calculant le coefficient C_{m+1} de la plus basse orbitale libre par la méthode de Huckel ([5]) simple. Cette relation linéaire est conservée dans le cas où le calcul des énergies est fait en introduisant le recouvrement



suivant la méthode de Wheland ([6]), ainsi que R. Pointeau l'a montré récemment.

Dans le cas des hydrocarbures aromatiques méthylés, nous avons calculé le coefficient M_{m+1} en utilisant la méthode de Huckel avec recouvrement, avec les paramètres suivants, définis selon la nomenclature de A. Streitweiser ([7]) :

$$k_z = -0{,}45, \qquad k_{y-z} = 2{,}5,$$
$$h_y = -0{,}15, \qquad k_{c_\alpha - y} = 0{,}7,$$
$$h_{c_\alpha} = -0{,}05.$$

On vérifie qu'on peut tracer une droite à partir des points représentant $-E_{1/2}$ en fonction de M_{m+1} qui, ajustée par la méthode des moindres carrés, satisfait à l'équation

$$-E_{\frac{1}{2}} = 4{,}41 \quad M_{m+1} - 1{,}21.$$

Le coefficient M_{m+1} est une mesure de l'intégrale γ commune aux corps étudiés. Ainsi, rigoureusement, la relation linéaire ne peut être postulée que dans le cas où la valeur de γ est constante. L'accord sera, par exemple, meilleur si l'on considère seulement une série dérivée d'un même composé dont l'intégrale de résonance est prise comme référence. Les résultats concernant les méthylnaphtalènes et les méthylphénanthrènes sont, à cet égard, particuliers car le naphtalène et le phénanthrène admettent des intégrales de résonance γ quasi identiques, comme l'a montré Pullman (6). La possibilité de tracer une droite commune à l'ensemble des dérivés méthylés de ces deux composés peut être justifiée.

On peut donc déduire que les paramètres choisis traduisent d'une manière convenable l'évolution du potentiel de réduction polarographique en fonction de la position du substituant, compte tenu des larges approximations inhérentes à la méthode de Huckel avec recouvrement.

Il reste à confirmer la valeur des paramètres par l'étude des spectres électroniques, de la répartition des charges électroniques, et de la réactivité des hydrocarbures : étude actuellement en cours dont les résultats seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) A. Maccoll, *Nature*, 163, 1949, p. 178.
(2) A. Streitweiser, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2316.
(3) G. J. Hoijtink, *Rec. Trav. Chim.*, 74, 1955, p. 1525.
(4) R. Pointeau, *Ann. Chim.*, 7, 1962.
(5) E. Huckel, *Z. Physik*, 60, 1930, p. 423.
(6) G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2025.
(7) A. Streitweiser, *Molecular orbital theory for organic chemists*, John Wiley and Sons, New York, chap. 5, p. 131.
(8) B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952, chap. VIII, p. 492.

(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences,*
1, rue François Raoult, Grenoble.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les propriétés électriques des dioxydes de rhénium.* Note (*) de Mme **Denise Delafosse** et M. **Jean Holderic**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés électriques des différentes formes de dioxyde de rhénium ont été examinées. L'influence de la cristallisation du dioxyde monoclinique sur ces propriétés a été mise en évidence. La variété orthorhombique possède dès la température ambiante une conductivité élevée du type métallique.

A la suite des travaux de Suzanne Tribalat et Marie-Louise Jungfleisch sur les préparations des dioxydes de rhénium [(1), (2)], il nous a paru intéressant dans le cadre d'une étude plus générale sur les oxydes des métaux des groupes VI A et VII A, d'entreprendre en collaboration avec ces auteurs, un travail sur les propriétés électriques des différentes variétés de ces oxydes. Nous indiquons dans cette Note les principaux résultats obtenus.

Les mesures de conductibilité électrique ont été effectuées sur les échantillons pulvérulents à l'aide d'une cellule déjà décrite (3). Il convient de noter que les résultats obtenus ne peuvent avoir de signification en valeur absolue; seules les variations en fonction de différents facteurs peuvent être prises en considération. Lorsqu'on effectue une mesure en fonction d'un paramètre donné, on s'assure que tous les autres facteurs demeurent inchangés (granulométrie, tassement, pression gazeuse ou température). Dans ces conditions, les mesures sont reproductibles pour un type de composé et leur précision relative évaluée à 5 %. Les renseignements ainsi apportés sont utilisables pour suivre les transformations électroniques superficielles de l'échantillon étudié.

La variété orthorhombique du dioxyde préparée par thermolyse du perrhénate d'ammonium à 650°C de surface spécifique 1 m^2/g, possède une conductivité quasi métallique (de l'ordre de $76.10^{-3}\Omega^{-1}/\text{cm}^{-1}$) pratiquement indépendante de la température (*fig.* 1) entre l'ambiante et 600°C.

Le comportement électrique du dioxyde orthorhombique est indépendant de sa composition au voisinage de la stœchiométrie. En effet, des résultats identiques ont été obtenus à partir d'échantillons de formule globale $ReO_{1,98}$, $ReO_{2,00}$, $ReO_{2,20}$, $ReO_{2,22}$.

La variété monoclinique obtenue par traitement thermique de l'oxyde hydraté amorphe, de surface spécifique 9 m^2/g présente dans le vide (5.10^{-5} mm de mercure) une variation brutale de conductivité (*fig.* 1). Pour un échantillon donné, cet accident dans la courbe $\log\sigma = f(1/T)$ est réversible. La température à laquelle il se produit paraît dépendre de la composition du dioxyde et des impuretés adsorbées en surface notamment de la vapeur d'eau. On sait, en effet, que l'échantillon monoclinique ainsi

préparé contient des traces d'eau susceptibles de modifier sa vitesse de cristallisation ([2]). Pour une série d'expériences effectuées sur des échantillons différents — de formule globale allant de $ReO_{2,04}$ 0,1 H_2O à $ReO_{2,07}$ 0,3 H_2O — la température à laquelle intervient ce phénomène sous pression réduite varie de 170 à 220°C. D'autre part, si l'on effectue une montée de température, non plus sous vide, mais sous pression constante de vapeur d'eau (16 mm de mercure), on constate que la courbe $\log\sigma = f(1/T)$ est déplacée du côté des températures élevées (*fig.* 1).

L'échantillon amorphe ReO_2xH_2O, à partir duquel on obtient par traitement thermique la variété monoclinique, et dont la surface spécifique

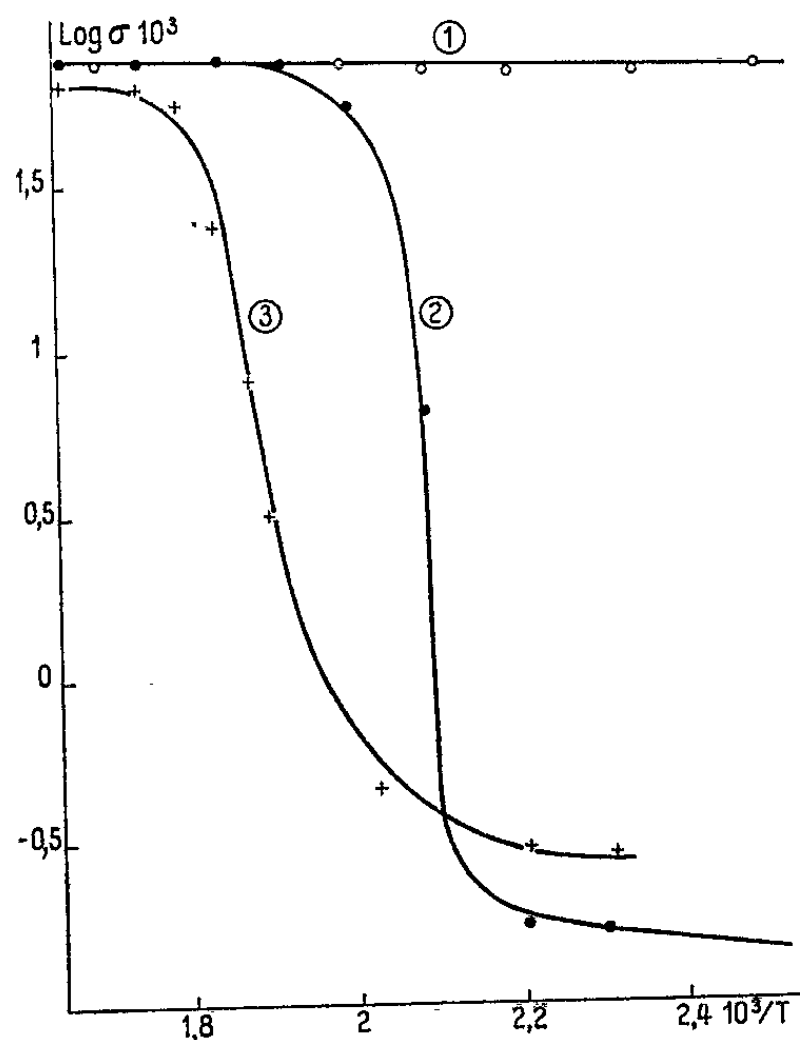


Fig. 1.

(1) ○ Échantillon orthorhombique;
(2) ● Échantillon monoclinique sous vide;
(3) ⊕ Échantillon monoclinique sous p_{H_2O} = 16 mm de mercure.

est du même ordre de grandeur (8 m²/g), est isolant. Un chauffage de l'échantillon sous vide dynamique pendant plusieurs heures à 250°C entraîne une cristallisation partielle du produit et l'on observe alors une variation brutale de conductivité, analogue à celle précédemment décrite (*fig.* 2). A mesure que le traitement thermique se poursuit, la valeur maximale de la conductivité augmente jusqu'à une valeur limite de l'ordre de $50.10^{-3}\,\Omega^{-1}/cm^{-1}$.

Enfin, lorsqu'on laisse vieillir plusieurs mois (un an par exemple) un échantillon monoclinique déjà cristallisé, il possède dès la température ambiante une conductivité élevée ($50.10^{-3}\,\Omega^{-1}/cm^{-1}$), pratiquement indépendante de la température (*fig.* 2).

Il est actuellement difficile de donner une interprétation rigoureuse et complète de l'ensemble des phénomènes observés.

Les travaux de Dudkin et ses collaborateurs sur le comportement des composés formés entre les métaux de transition et les éléments du groupe VI B permettent néanmoins d'émettre quelques hypothèses. Un des critères proposés par ces auteurs en vue de prédire le type de conductivité d'un tel composé est basé sur la détermination du coefficient Δ tel que $\Delta\% = \{[(M-M)-d_M]/(M-M)\}\times 100$; (M — M) représente la plus courte distance entre les atomes du métal de transition dans le composé et d_M le diamètre des atomes métalliques.

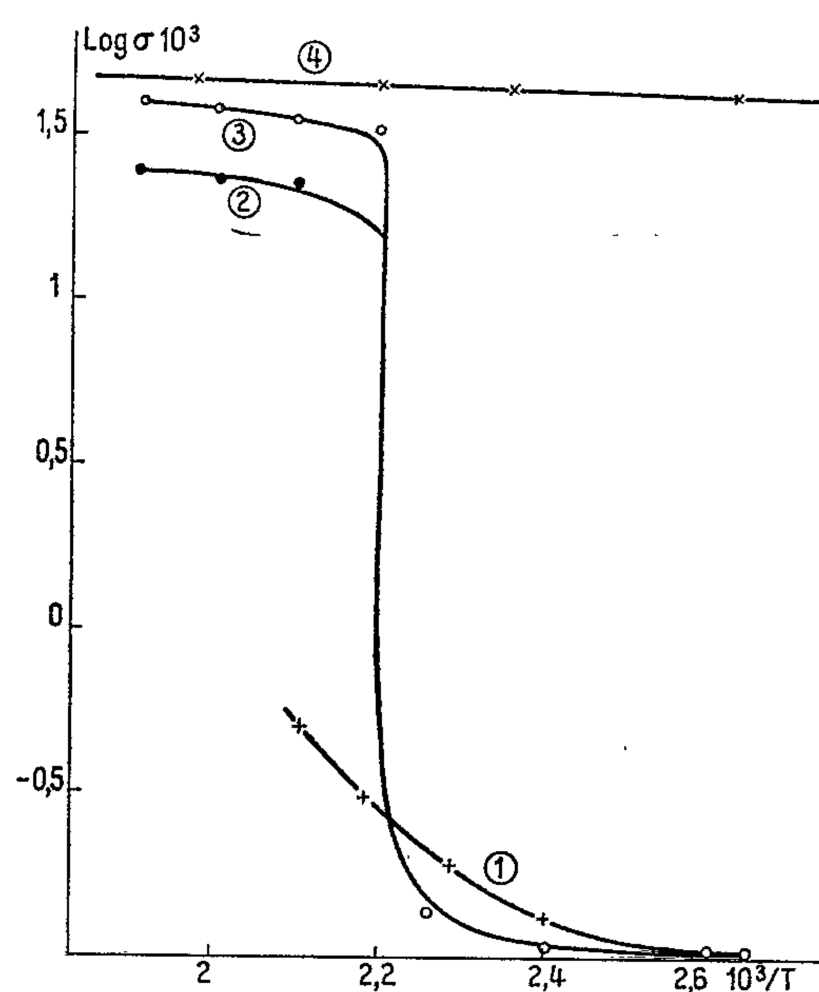


Fig. 2.

(1) ⊕ Échantillon amorphe ReO_2xH_2O sous vide;
(2) ● Même échantillon après 28 h de chauffage sous vide à 200°C + 7 h à 250°C;
(3) ○ Même échantillon après 28 h de chauffage sous vide à 200°C + 14 h à 250°C;
(4) + Échantillon monoclinique après un vieillissement d'un an.

Une comparaison des valeurs calculées du coefficient Δ avec le type de conductivité d'un certain nombre de composés déjà étudiés, conduit Dudkin à conclure qu'un changement intervient dans le spectre de bande des électrons d lorsque les distances entre les orbites de valence des atomes métalliques sont telles que $\Delta = 14,5\ \%$. Au-dessous de cette valeur, il se produirait un recouvrement des fonctions de vague des électrons d et dans ce cas, les électrons non appariés de cette bande, indépendants de la nature des liaisons métal — élément non métallique, détermineraient la conductivité métallique du composé. Pour $\Delta > 14,5$ les électrons d ne participeraient pas à la conductivité et le composé serait alors semi-conducteur.

D'après ce critère, les deux variétés de dioxydes étudiées auraient une conductivité de type métallique, Δ étant très inférieur à la valeur seuil 14,5 %. C'est bien ce que nous observons pour le dioxyde orthorhombique et pour l'échantillon monoclinique que nous avons laissé vieillir, traitement qui a pour effet d'accroître la cristallisation ([2]). Les récents travaux de Gibart ([5]) pourraient également apporter quelques confirmations à ces données. On peut alors supposer que le saut de conductivité obtenu ne se produirait que dans le cas d'un échantillon non parfaitement cristallisé.

Nous rappelons que les mesures de conductivité électrique effectuées sur des échantillons pulvérulents correspondent à des transformations électroniques de surface. La variation brutale de conductivité s'explique alors si l'on envisage une organisation superficielle du réseau monoclinique provoquée par la température. La formation des liaisons métal-métal dans cette structure entraînerait la libération d'électrons *d* responsables de la conductivité métallique. Ce phénomène resterait réversible tant que le dioxyde ne serait pas complètement cristallisé dans la masse. On conçoit alors que les impuretés présentes dans l'échantillon, modifient la température à laquelle se produit ce phénomène.

Ces hypothèses demandent à être confirmées par des mesures d'effet Seebeck et d'effet Hall. Il serait en outre très utile d'élargir le domaine de mesure du côté des basses températures.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) S. Tribalat et M.-L. Jungfleisch, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1965.

(2) S. Tribalat, M.-L. Jungfleisch et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2109.

(3) B. Arghigopoulos, *Thèse*, Lyon, 1962.

(4) L. D. Dudkin, *Fiz. Tverd Tela*, 2, 1960, p. 397 (*Soviet Physics Solid State*, 2, p. 371).

(5) Gibart, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4237.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Nature topotactique de la déshydratation de* CaC_2O_4, H_2O. Note (*) de M. **Raymond Hocart**, Mmes **Ginette Watelle-Marion**, **Aline Thrierr-Sorel** et M. **Norbert Gérard**, présentée par M. Georges Champetier.

Le départ de l'eau d'un cristal d'oxalate de calcium monohydraté ne provoque pas la destruction de son réseau cristallin. Il s'effectue en entraînant un remaniement modéré de la position des ions.
Le caractère topotactique de cette transformation est mis en évidence :
1° par l'étude physicochimique de la dissociation thermique du sel qui montre la présence d'une phase intermédiaire entre l'hydrate et la forme anhydre stable;
2° par une étude structurale qui conduit à penser que le squelette anionique reste sensiblement le même dans ces trois phases.

La déshydratation de l'oxalate de calcium monohydraté en oxalate anhydre, dont l'étude expérimentale fut faite uniquement par diffractométrie, semble être une transformation topotactique, c'est-à-dire s'effectuer par un remaniement modéré de la structure ionique sans provoquer de destruction du réseau.

La plupart des arguments en faveur de la topotaxie, reposant sur la connaissance de la position des anions dans CaC_2O_4, H_2O, nous exposerons tout d'abord une ébauche de la structure cristalline de ce sel.

Connaissant l'angle β et les rapports cristallographiques $a:b:c$ (1) relatifs à l'oxalate de calcium monohydraté, il fut possible de déterminer les paramètres de sa maille, d'une part, grâce aux analogies réticulaires apparaissant dans les diffractogrammes de CaC_2O_4, H_2O et SrC_2O_4, H_2O, d'autre part au moyen de microcristaux orientés selon leur allongement [101] sur un fil de verre et soumis à la méthode du cristal tournant. (Ces microcristaux étaient produits par diffusion de solutions d'acide oxalique et d'acétate de calcium.)

CaC_2O_4, H_2O : $a = 6{,}29$ Å, $b = 7{,}30$, $c = 9{,}97$, $\beta = 106°58'$;
SrC_2O_4, H_2O : $a = 6{,}45$ Å, $b = 7{,}50$, $c = 10{,}24$, $\beta = 105°30'$.

Nous avons déterminé les paramètres de la maille de ce dernier sel par l'étude goniométrique et par l'étude aux rayons X de monocristaux et de macles $(10\bar{1})$ produits par la méthode de diffusion de G. Bruhns (2) appliquée à des solutions d'acide oxalique et de nitrate de strontium. Les indications des principales raies du diffractogramme de l'oxalate de calcium monohydraté sont données dans le tableau ci-dessous.

Toutefois, la structure de SrC_2O_4, H_2O n'étant pas établie, les traits généraux de la distribution des anions dans la maille furent recherchés dans la comparaison des diffractogrammes de l'oxalate de calcium monohydraté avec l'acide oxalique dihydraté dont la structure est connue (3). Il semble, comme nous allons le montrer, que la *distribution des anions* $C_2O_4^{=}$

de l'acide dihydraté à l'oxalate de calcium monohydraté ne soit pas radicalement modifiée.

SrC_2O_4, H_2O.		CaC_2O_4, H_2O.		Phase intermdiaire.	CaC_2O_4.
d_{obs} (Å).	h, k, l.	d_{obs} (Å).	h, k, l.	d_{obs}.	d_{obs}.
6,10	$1\ 0\ \bar{1}$	5,95	$1\ 0\ \bar{1}$	6,02	6,075
3,76	0 2 0	3,66	0 2 0	3,66	3,685
3,04	$2\ 0\ \bar{2}$	2,99	$2\ 0\ \bar{2}$	3,02	3,06
2,94	$2\ 1\ \bar{1}$	2,91	$2\ 1\ \bar{1}$	2,91	2,91
2,88	1 2 1	2,86	1 2 1	2,82	–
–	–	–	–	2,75	–
–	–	–	–	–	2,63
2,63	1 0 3	–	–	–	2,60
2,59	2 1 1	2,50	2 1 1	–	–
–	–	–	–	2,45	–
2,40	$1\ 1\ \bar{4}$	2,36	$1\ 1\ \bar{4}$	2,37	2,37
	2 2 0		2 2 0	–	–
2,26	$2\ 0\ \bar{4}$	2,23	$2\ 0\ \bar{4}$	2,24	2,21
2,15	1 2 3	2,08	1 2 3	2,07	2,08
	$3\ 0\ \bar{1}$	–	$3\ 0\ \bar{1}$	–	–

A l'appui de cette hypothèse viennent les observations suivantes :

Deux des paramètres absolus linéaires ainsi que l'angle β sont transposés de l'acide à l'oxalate. On a en effet $a = 6{,}12$ Å et $b = 3{,}61$ Å pour l'acide au lieu de $a = 6{,}29$ Å et $b = 7{,}30$ Å pour le sel. Le paramètre b du sel est double de celui de l'acide, ce qui implique un contenu de 4 molécules au lieu de 2 dans l'acide. C'est précisément ce que confirment les mesures de densité. D'autre part, l'angle β de l'acide, égal à 106°12′ est voisin de celui du sel trouvé égal à 106°58′. Le troisième paramètre de l'acide $c = 12{,}03$ Å est supérieur d'environ 2 Å à celui du sel. Cela s'explique d'ailleurs aisément si la position des anions est sensiblement identique dans les deux structures : en effet, les molécules d'eau dans l'acide sont étagées de telle sorte que les plans (001) coupent les liaisons OH. On comprend donc la contraction de l'axe [001] puisque le passage de $H_2C_2O_4$, $2\,H_2O$ à CaC_2O_4, H_2O correspond à la disparition d'une molécule d'eau.

La seconde observation qui vient à l'appui de l'hypothèse précédente est que, d'après la structure de l'acide oxalique, les plans chargés en $C_2O_4^=$ dans ce réseau restent des plans denses dans la structure du sel : plans $(10\bar{1})$ et (010).

L'ébauche de structure et l'étude physicochimique de la déshydratation de CaC_2O_4, H_2O ont permis de dégager quelques arguments en faveur du caractère topotactique de cette transformation.

1° Nous avons montré dans une Note précédente (4) que l'étude de la pyrolyse de l'oxalate de calcium monohydraté (produit par diffusion dans les conditions indiquées ci-dessus) met en évidence la présence d'une

phase intermédiaire instable apparaissant immédiatement avant le départ de l'eau et se conservant pour l'oxalate anhydre jusqu'à une transition conduisant à la forme stable de CaC_2O_4.

2° La déshydratation, dont les étapes viennent d'être signalées, a lieu par faibles remaniements successifs de la structure. En effet, comme le montre le tableau, les diffractions intenses ou moyennes du monohydrate demeurent dans la forme intermédiaire instable et dans la forme stable de l'anhydre. Elles correspondent aux plans $(10\bar{1})$, (020), $(20\bar{2})$ et (220). Les espacements réticulaires subissent de faibles variations.

De plus, ces plans sont des plans de charges $C_2O_4^=$; par conséquent, la position des anions restant sensiblement la même, il n'y aurait pas destruction du réseau de CaC_2O_4, H_2O au cours de la déshydratation.

3° Enfin, les premiers renseignements sur la structure de l'oxalate monohydraté montrent que la déshydratation devrait se manifester par un tassement du paramètre c; par conséquent, parmi les raies qui demeurent dans les trois formes, on peut s'attendre à de petites variations des espacements correspondant aux plans $(h0l)$ dues au départ de l'eau. Ce départ provoque en effet un tassement selon l'axe c et probablement une variation de l'angle β. Le tableau des distances interréticulaires montre en effet une légère variation de $d_{10\bar{1}}$ au cours de la déshydratation.

D'autre part, les espacements les moins modifiés doivent correspondre à la famille de plans perpendiculaires à ces derniers et aux plans (001); ce sont les espacements $0k0$. C'est effectivement encore ce que nous observons : la valeur de d_{020} reste pratiquement constante. Ceci semble d'ailleurs montrer que l'axe binaire [010] conserve son paramètre dans les trois formes.

En conclusion, bien que notre argumentation ne soit basée que sur des résultats obtenus par diffractométrie, il semble que la déshydratation de CaC_2O_4, H_2O se fasse sans destruction de son réseau cristallin et avec conservation de distances approchées des ions.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) H. Ungemach, *Bull. Soc. franç. Min.*, 32, 1909, p. 20-34.
(2) G. Bruhns, *Z. anorg. allgem. chem.*, 95, 1916, p. 210.
(3) *Structure Reports*, 11, 1948, p. 573; 17, 1953, p. 617.
(4) R. Hocart, N. Gérard et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3709.

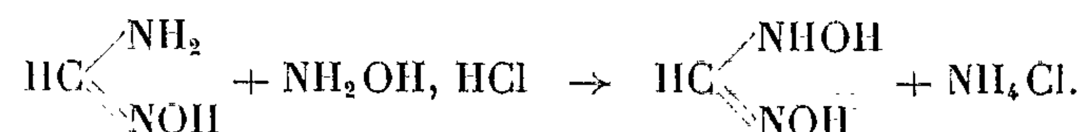
(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie M. P. C., boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des hydroxyamidoximes formique et benzoïque et des acides nitrosoliques correspondants.* Note (*) de M. **Joseph Armand** et Mme **Rose-Marie Minvielle**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit les préparations des composés, leur comportement polarographique et leurs spectres d'absorption. On donne les valeurs des différents pK et celles des constantes de vitesse de décomposition des hydroxyamidoximes en milieu acide et alcalin.

Les hydroxyamidoximes $RC\langle^{NHOH}_{NOH}$ et les acides nitrosoliques $RC\langle^{NO}_{NOH}$ ont fait l'objet d'une étude précédente dans le cas où $R = CH_3$ (1). Nous nous sommes intéressés à d'autres dérivés ($R = H$, $R = C_6H_5$) afin de comparer le comportement de tous ces composés.

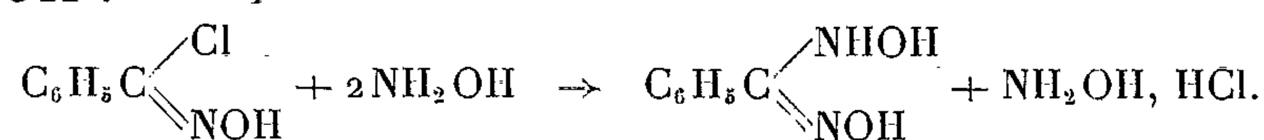
A. Préparations. — 1. $HC\langle^{NHOH}_{NOH}$. — Il n'avait jamais été isolé, soit à l'état libre, soit sous forme de sel. Wieland et Hess (2) l'avaient préparé en solution méthanolique selon la réaction



$$HC\langle^{NH_2}_{NOH} + NH_2OH, HCl \rightarrow HC\langle^{NHOH}_{NOH} + NH_4Cl.$$

Ils ajoutaient ensuite de l'éther chlorhydrique et évaporaient : ils obtenaient NH_2OH, HCl et de l'acide fulminique trimérisé. Ils en avaient conclu que $HC\langle^{NHOH}_{NOH}$ se décomposait rapidement en présence de HCl, ce qui excluait l'obtention du chlorhydrate. Nous sommes cependant parvenus à isoler ce dernier très pur et avec un bon rendement en opérant de la façon suivante : On dissout 7,5 g de NH_2OH, HCl dans 100 ml de CH_3OH à 20°, on verse la solution sur 5 g de formamidoxime et l'on agite pendant 10 mn. On refroidit ensuite vers 3° et l'on maintient l'agitation pendant 2 h 30. On ajoute alors 900 ml d'éther et on laisse reposer 1 h à —10° : NH_2OH, HCl en excès et NH_4Cl formé précipitent. On filtre et l'on ajoute 40 ml d'éther chlorhydrique ($t = -10°$). Il apparaît au fond une couche huileuse dont le volume diminue quand on ajoute de l'éther : Après addition de 1500 ml on obtient un précipité blanc de 8,1 g (Rdt 86 %) de $HC\langle^{NHOH}_{NOH}$, HCl très pur (calculé %, C 10,66; N 24,88; trouvé %, C 10,65; N 24,92). Le composé obtenu donne la même vague polarographique anodique que $CH_3C\langle^{NHOH}_{NOH}$ (1). Il se décompose rapidement en présence d'eau; à —25° et en présence de P_2O_5 on le conserve inaltéré pendant plusieurs semaines.

2. $C_6H_5C\langle^{NHOH}_{NOH}$. — Ley [3] préparait d'abord $C_6H_5C\langle^{Cl}_{NOH}$ par action de Cl_2 sur la benzaldoxime dissoute dans $CHCl_3$, puis le faisait réagir sur NH_2OH :



$$C_6H_5C\langle^{Cl}_{NOH} + 2NH_2OH \rightarrow C_6H_5C\langle^{NHOH}_{NOH} + NH_2OH, HCl.$$

A partir de la benzaldoxime la préparation demandait 4 jours. Nous avons réduit le temps à 5 h en modifiant chacun des stades. D'abord on ajoute 18 g de benzaldoxime dans 150 ml de CH_3OH et l'on fait barboter modérément du chlore ($t = -10°$). On arrête la chloration quand la solution incolore ne bleuit plus au voisinage des bulles de chlore : en effet, il y a d'abord formation d'un dérivé chloronitrosé bleu qui s'isomérise très rapidement dans CH_3OH (lentement dans $CHCl_3$). On obtient ainsi un Rdt > 80 % en solution. On ajoute alors 500 ml de HCl N, on extrait avec 300 ml d'éther, on sépare la couche éthérée qui, après être lavée avec un peu d'eau et séchée sur SO_4Na_2, est versée dans 500 ml de solution de NH_2OH N refroidie par bain de glace. On abandonne 30 mn, puis on réduit le volume à 100 ml ($t < 25°$) et il reste une huile à laquelle on ajoute de l'acétate d'éthyle en quantité juste suffisante pour avoir une solution claire puis de l'éther de pétrole qui provoque la précipitation de 7 g de $C_6H_5C\langle^{NHOH}_{NOH}$ pur (calculé %, C 55,26; N 18,42; trouvé %, C 55,03; N 18,53). Il est à noter qu'une préparation analogue à celle de $HC\langle^{NHOH}_{NOH}$ semble exclue, NH_2OH paraissant sans action sur la benzamidoxime en solution méthanolique.

3. *Nitrosolates.* — $HC\langle^{NO}_{NOK}$ a été préparé de la même façon que $CH_3C\langle^{NO}_{NOK}$ [1], c'est-à-dire par oxydation de $HC\langle^{NHOH}_{NOH}$ obtenu en solution, par IO_4K en milieu alcalin. A partir de 10 g de formamidoxime on obtient 6,8 g de produit pur (calculé %, C 10,71; N 25,00; trouvé %, C 10,83; N 24,91), alors que Wieland et Hess [2], en utilisant la réaction de dismutation en milieu alcalin, synthétisaient au mieux 3 g de composé brut devant subir plusieurs recristallisations avant analyse. Le benzonitrosolate d'argent a été préparé par la méthode de Wieland et Bauer [4].

B. Propriétés physicochimiques. — 1. *Polarographie.* — Comme pour $R = CH_3$ les hydroxyamidoximes et les acides nitrosoliques forment un système réversible. Pour $R = H$ on a $E_{1/2} = 0{,}61 - 0{,}086_5\,pH$ au-dessous de pH 10,7 et $E_{1/2} = 0{,}31_5 - 0{,}059\,pH$ au-dessus; pour $R = C_6H_5$ on a $E_{1/2} = 0{,}59_5 - 0{,}086\,pH$ en dessous de pH 10,7 et $E_{1/2} = 0{,}32 - 0{,}06\,pH$ au-dessus. On ne peut plus mesurer les $E_{1/2}$ en dessous de pH 5, les valeurs

étant trop positives. Les hydroxyamidoximes donnent également une vague cathodique correspondant à la réduction en amidoximes; pour $R = C_6H_5$, $E_{1/2}$ varie de — 1 à — 1,2 V entre pH 0 et 6, tandis que pour $R = H$, $E_{1/2}$ varie de — 1,25 à — 1,32 V entre pH 2,5 et 5.

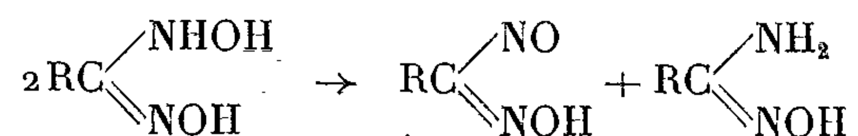
2. *Acidités.* — Les hydroxyamidoximes sont des composés amphotères. La basicité (groupe NHOH) varie de la même façon que celle des amines $R—NH_2$ suivant la nature de R : $pK_{AH_2^+} = 4$ pour R = H et $pK_{AH_2^+} = 3{,}8$ pour $R = C_6H_5$; pour $R = CH_3$, le $pK_{AH_2^+}$ mesuré dans les mêmes conditions était de 4,95. On voit donc que lorsqu'on remplace H par CH_3, la basicité augmente, alors qu'elle diminue quand on remplace H par C_6H_5. L'acidité, due au groupe NOH, est faible : le pK est voisin de 10,7 pour les deux composés. Les acides nitrosoliques sont relativement plus forts : pK = 5,1 pour R = H, pK = 4,9 pour $R = C_6H_5$; dans les mêmes conditions, on avait trouvé 5,78 pour $R = CH_3$. On constate que la nature de R provoque des variations de pK semblables à celles observées pour les acides carboxyliques et explicables de la même façon.

3. *Spectres d'absorption.* — Pour les acides nitrosoliques, peu stables dans l'eau, nous avons fait les spectres dans l'éther. Dans le visible on obtient la bande de faible intensité du groupe NO ($n \to \pi^*$); R = H, $\varepsilon = 30$ à 740 mμ, $R = CH_3$, $\varepsilon = 33$ à 732 mμ, $R = C_6H_5$, $\varepsilon = 38$ à 730 mμ. Dans l'ultraviolet le système conjugué $—C\begin{smallmatrix}\diagup N=O\\ \diagdown NOH\end{smallmatrix}$ se manifeste par une bande de forte intensité ($\pi \to \pi^*$); R = H, $\varepsilon = 11\,000$ à 258 mμ, $R = CH_3$, $\varepsilon = 10\,000$ à 262 mμ, $R = C_6H_5$, $\varepsilon = 13\,000$ à 258 mμ. Les ions nitrosolates présentent trois bandes caractéristiques. Dans le visible, en plus de la bande due au groupe NO (R = H, $\varepsilon = 48$ à 660 mμ, $R = CH_3$, $\varepsilon = 48$ à 652 mμ, $R = C_6H_5$, $\varepsilon = 62$ à 650 mμ) on observe un maximum vers 500 mμ (R = H, $\varepsilon = 39$ à 500 mμ; $R = CH_3$, $\varepsilon = 36$ à 505 mμ; $R = C_6H_5$, $\varepsilon = 43$ à 510 mμ) provenant peut-être d'une transition $n \to \pi^*$ d'un électron du groupe NO^-. Comme dans le cas des nitrosobenzènes *p*-substitués ([5]) les $E_{1/2}$ de la vague de réduction du groupe NO (exemple : pH 7,2, R = H, $E_{1/2} = —0{,}01_3$; $R = CH_3$, $E_{1/2} = —0{,}01_6$; $R = C_6H_5$, $E_{1/2} = —0{,}02_4$) varient dans le même sens que les énergies correspondant à la transition $n \to \pi^*$ du même groupe, ce qui s'explique par le fait que $E_{1/2}$ mesure l'énergie nécessaire pour amener de l'extérieur un électron sur l'orbitale π^*.

C. Décomposition des hydroxyamidoximes en milieu aqueux. — En milieu acide, il y a décomposition en hydroxylamine et acide hydroxamique correspondant. La réaction est d'ordre 1 par rapport à AH_2^+, si AH représente l'hydroxyamidoxime (H_2O est en grand excès). Pour mesurer les vitesses on a utilisé la vague cathodique pour $R = C_6H_5$ et la vague anodique pour R = H, après mise à pH 7 de la solution. Entre pH 0 et 3 la vitesse est indépendante du pH et de la force ionique. A 30°,

$k = 69.10^{-4}$ mn^{-1} pour R = H et $k = 1,65.10^{-4}$ mn^{-1} pour R = C_6H_5 (on avait $k = 2,65.10^{-4}$ mn^{-1} pour R = CH_3).

En milieu alcalin on a étudié la cinétique de la réaction de Wieland :



en suivant la décroissance de la vague anodique. La réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ion RC(NHOH)(NO⁻). Si on admet 10,7 comme pK on a ($t = 21°$) $k' = 0,8$ mn^{-1} pour R = H et $k' = 3,1$ mn^{-1} pour R = C_6H_5. Comme dans le cas où R = CH_3 on constate que le pour-cent de nitrosolate formé décroît lorsque le pH et la concentration augmentent : ceci est dû à des réactions venant concurrencer la réaction de Wieland, qui, à pH < 14 et pour des concentrations $< 10^{-2}$ M, reste toujours largement prépondérante.

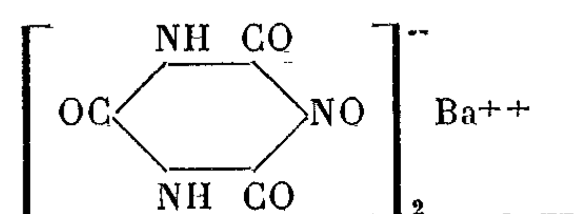
(*) Séance du 22 février 1965.

(1) J. Armand, *Thèse*, Paris, 1964, p. 51-56 et 72-75 et *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 207.
(2) H. Wieland et H. Hess, *Ber. d. chem. Ges.*, 42, 1909, p. 4175-4181.
(3) H. Ley, *Ber. d. chem. Ges.*, 31, 1898, p. 2126-2129.
(4) H. Wieland et H. Bauer, *Ber. d. chem. Ges.*, 39, 1906, p. 1480-1485.
(5) L. Holleck et R. Schindler, *Z. Elektrochem.*, 60, 1956, p. 1142-1144.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur la structure du violurate de baryum.* Note (*) de M. CLAUDE RICHE, présentée par M. Paul Pascal.

Le violurate de baryum

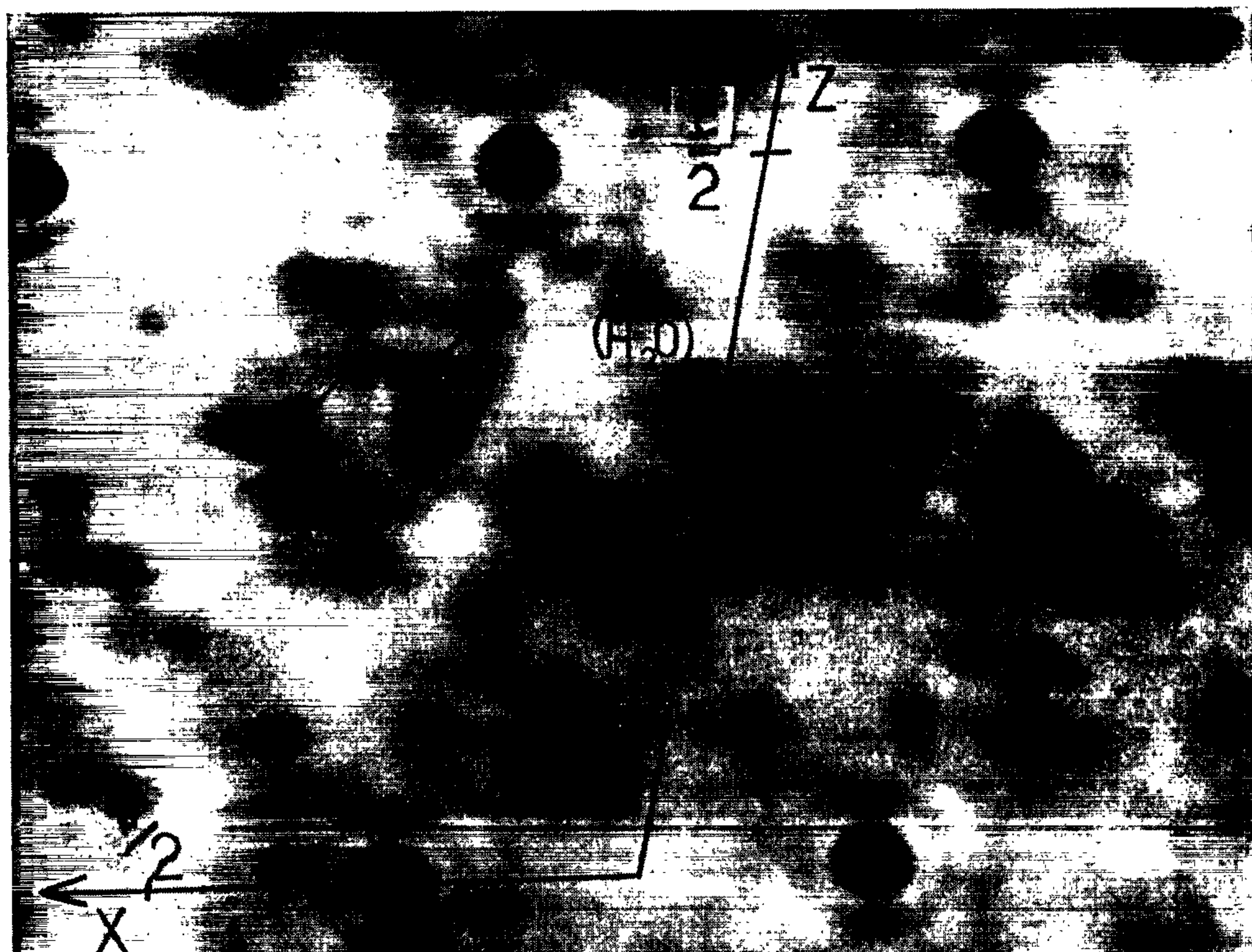


cristallise dans le système monoclinique avec quatre molécules dans la maille dont les paramètres sont :

$$a = 15{,}0 \pm 0{,}1\ \text{Å}, \quad b = 4{,}73 \pm 0{,}01\ \text{Å}, \quad c = 22{,}3 \pm 0{,}3\ \text{Å}, \quad \beta = 100^\circ \pm 1^\circ.$$

La comparaison de la densité théorique $d_x = 1{,}94$ du sel anhydre à la densité mesurée $d_m = 2{,}22$ fait apparaître un résidu pouvant être attribué à la présence de quatre molécules d'eau par molécule de violurate de baryum ($d_{x, 4H_2O} = 2{,}26$).

Les diagrammes obtenus avec une chambre de Weissemberg (rayonnement K_α du cuivre) donnent les extinctions suivantes :
sur $h0l$: $h \neq 2n$ et $l \neq 2n$; sur $0k0$: $k \neq 2n$; dans l'espace : $h + k \neq 2n$.



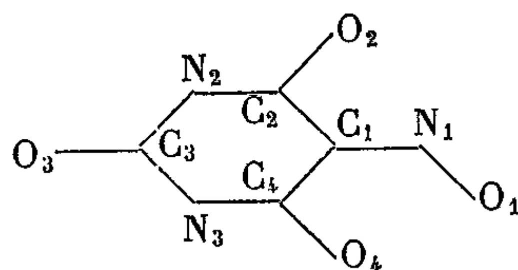
Projection xOz de la densité électronique.

Ces extinctions laissent le choix entre les deux groupes spatiaux :

Cc.	*C2/c.*
4 positions générales	8 positions générales
Unité asymétrique : $(C_4N_3H_2O_4)_2Ba, 4H_2O$	Unité asymétrique : $(C_4N_3H_2O_4), 2H_2O$
Atome de baryum en position générale	Atome de baryum en position spéciale

L'étude de la projection xOz de la fonction de Patterson nous indique que les parties organiques sont vraisemblablement centrosymétriques. Cette projection ne fournit aucun renseignement sur la position relative des molécules d'eau et du baryum. L'incertitude sur le groupe spatial demeure.

La position des atomes constituant la partie organique et celle de deux molécules d'eau a été obtenue, sur la projection xOz, en appliquant la méthode de l'atome lourd. Les développements en série de Fourier ont été effectués, en nous plaçant dans le groupe spatial centrosymétrique, avec le photosommateur harmonique de von Eller. Les coordonnées x, z et les facteurs de température isotropes ont été affinés sur ordinateur I. B. M. 704 avec le programme de Busing et Levy (1). Le tableau suivant donne les résultats obtenus, en tenant compte du numérotage symbolique



L'étude à trois dimensions permettra de lever l'indétermination sur le groupe spatial et de préciser la stéréochimie du violurate de baryum.

Atome.	Coordonnées $\frac{x}{a}$.	Coordonnées $\frac{z}{c}$.	Facteurs de température isotropes.
Ba	0,250	0,000	2,51
C_1	0,167	0,129	2,58
C_2	0,192	0,143	2,54
C_3	0,146	0,236	1,41
C_4	0,067	0,181	2,29
N_1	0,119	0,086	3,01
N_2	0,200	0,190	2,49
N_3	0,084	0,226	1,98
O_1	0,062	0,075	4,46
O_2	0,236	0,101	4,21
O_3	0,163	0,280	2,62
O_4	0,007	0,177	2,83
$(H_2O)_1$	0,099	0,398	3,13

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) W. R. Busing et H. Lévy, O. N. R. L. 59-4-37, Oak Ridge National Laboratory, 1959.

(Laboratoire de Cristallochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du pyrocatéchol.* Note (*) de MM. **José Clastre** et **Alain Lamarque**, présentée par M. Jean Wyart.

Parmi les diphénols, seule la structure du *m*-diphénol (resorcinol) a été déterminée par diffraction des rayons X (J. M. Robertson, 1936) (1) et reprise par diffraction de neutrons (G. E. Bacon et N. A. Curry, 1956) (2).

Nous nous sommes proposés de compléter cette série par la détermination des structures cristallines du pyrocatéchol (*o*-diphénol) et de l'hydroquinone (*p*-diphénol).

Données cristallographiques. — Le pyrocatéchol cristallise dans le système monoclinique :

— Groupe spatial : $P\,2_1/c$-4 molécules dans la maille;

— Paramètres de la maille :

$$\left.\begin{array}{l} a = 10,15 \pm 0,02\,\text{Å} \\ b = 5,48 \pm 0,02\,\text{Å} \\ c = 11,05 \pm 0,02\,\text{Å} \end{array}\right\} \beta = 118^\circ.$$

Structure cristalline. — Les positions des cycles aromatiques ont été déterminés par l'étude de la projection de la fonction de Patterson sur un plan perpendiculaire à Oy. L'étude des deux autres projections a permis de fixer les positions des atomes d'oxygène.

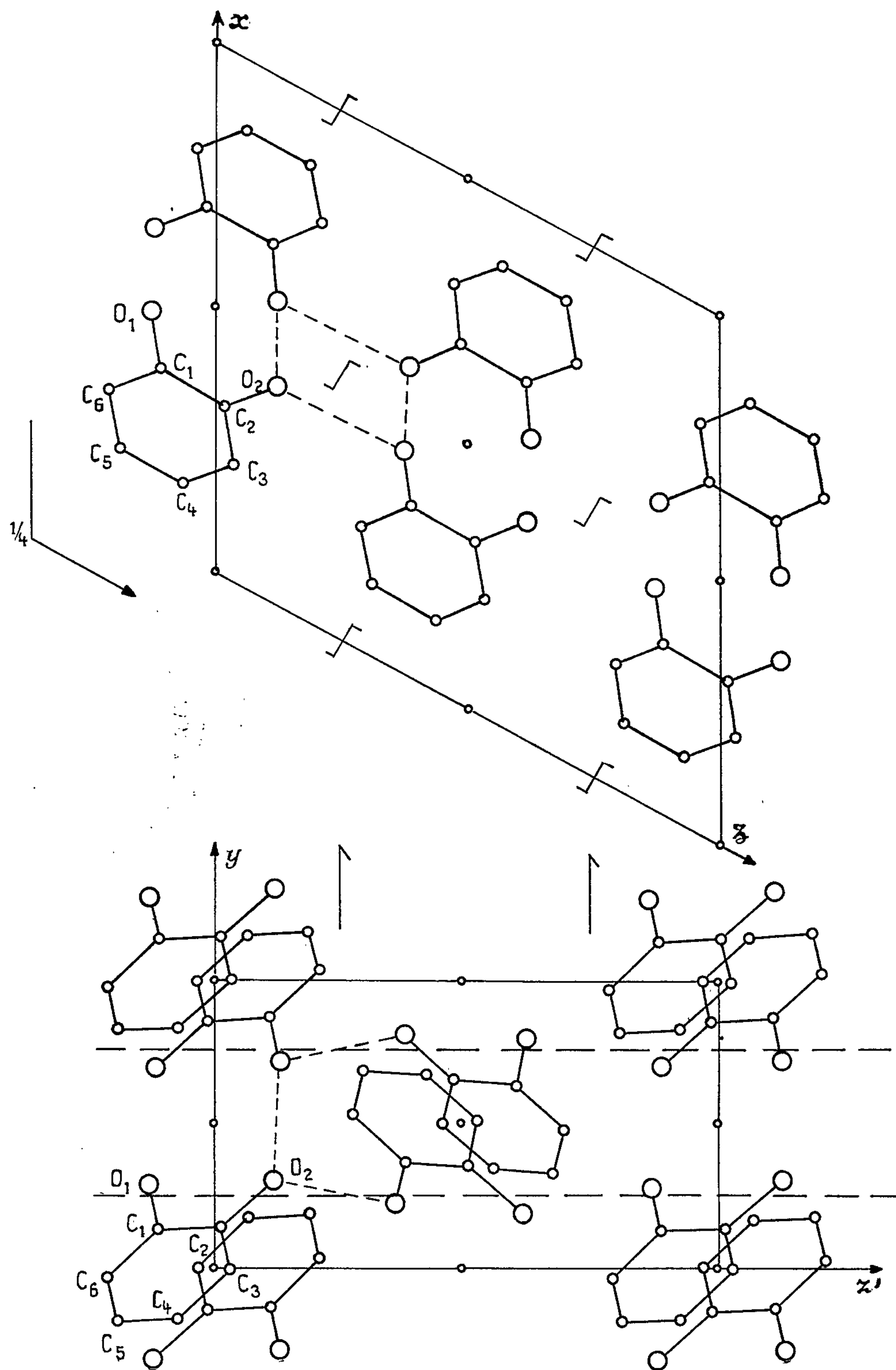
Un premier affinement sur tout l'espace a été effectué par la méthode des moindres carrés, sur ordinateur I. B. M. 1620 et a conduit à un coefficient de reliabilité de 0,16.

Positions atomiques :

	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
C_1	0,322	0,129	−0,112
C_2	0,318	0,114	0,014
C_3	0,220	−0,006	0,034
C_4	0,132	−0,174	−0,066
C_5	0,136	−0,186	−0,191
C_6	0,232	−0,031	−0,215
O_1	0,424	0,289	−0,126
O_2	0,413	0,303	0,118

Les distances interatomiques actuelles sont normales et les liaisons hydrogènes entre les OH de chaque molécule sont de 2,76 et 2,79 Å.

Les atomes d'oxygène présentent une agitation thermique fortement anisotrope.


x
O1
C1
O2
C6
C2
C5
C3
C4
1/4
z
y
O1
O2
C1
C2
C6
C4
C3
C5
z'

L'affinement tridimensionnel de cette structure se poursuit afin de préciser les positions atomiques et de déterminer les coefficients d'agitation thermique de chaque atome et leur anisotropie.

(*) Séance du 15 février 1965.

[1] J. M. ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc.*, 157 A, 1936, p. 79.

[2] G E. BACON et N. A. CURRY, *Proc. Roy. Soc.*, 235 A, 1956, p. 552-559.

(Laboratoire de Cristallographie physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.)*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Équations d'absorption du gaz carbonique par trois éthanolamines.* Note (*) de MM. **Jacques Fournier** et **Alain Philibert**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode adoptée consiste à doser le gaz carbonique fixé par une solution d'amine en le précipitant sous forme de carbonate de baryum, par addition d'acétate de baryum.
Les résultats recoupés par quatre méthodes différentes permettent d'obtenir les équations d'absorption de la di-, tri- et méthyl-di-éthanolamine.

Ayant, dans un travail précédent [1], déterminé l'équation d'absorption du gaz carbonique par la monoéthanolamine, nous avons pensé étendre les techniques employées aux trois autres composés de la même famille utilisés industriellement, savoir :

— la diéthanolamine (DEA);
— la triéthanolamine (TEA);
— la méthyl-diéthanolamine (MDEA).

Vu l'avidité de ces amines pour le gaz carbonique de l'air toutes précautions d'isolement par azote ont été prises. Les dégradations de ces produits n'ayant pas lieu aux températures mises en jeu (40° maximum) nous n'avons pas eu à en tenir compte [2]. De plus, l'examen des spectres X des produits formés n'a pas révélé la présence de complexes amine-cation [3].

Nous avons cependant modifié légèrement la méthode employée jusque là — dont on sait qu'elle consiste en la précipitation du carbonate neutre d'amine formé, par l'addition de chlorure de baryum — afin de diminuer l'erreur signalée dans la première Note [1]. Pour cela, nous avons remplacé le chlorure par l'acétate de baryum, nous étant aperçus qu'un léger dégagement de CO_2 apparaissait dès que le pH était égal ou inférieur à 7,45. La précipitation est de ce fait toujours incomplète. Dans le cas d'une solution de méthyldiéthanolamine, nous relevons par exemple :

	pH.	Décarbonatation apparente.	Erreur sur la précipitation.
Amine pure	11,40	Néant	–
» saturée de CO_2	7,55	»	–
Amine après addition de la quantité nécessaire de $BaCl_2$	7,05	Visible et mesurable dès pH 7,45	En moyenne : 3 %
Amine après addition de la quantité nécessaire de $Ba(CH_3COO)_2$	8,72	Néant	» 0,5 %

Nous avons suivi la précipitation par des mesures de conductivité. Enfin, les dosages de contrôle, destinés à recouper les résultats de la précipitation, ont été effectués :

1° par le bilan général du CO_2 envoyé à l'appareil d'Orsat modifié;

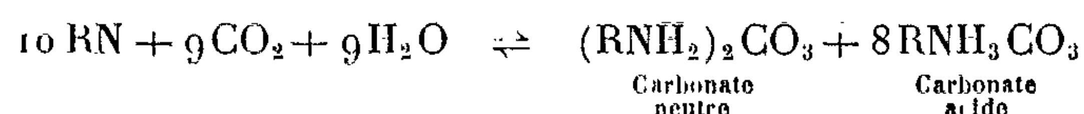
2° par la décarbonatation en milieu acide dans un appareil de Schroedter;

3° par microanalyse des produits formés après évaporation de l'eau à température ambiante sous atmosphère inerte;

4° par des mesures colorimétriques consistant en l'observation de la diminution de la teinte violacée de la phénolphtaléine lorsque la quantité d'ions HCO_3^- augmente (mesures faites à 390 mμ) (4).

En définitive, les résultats sont nettement améliorés; pratiquement toutes les valeurs se recoupent à ± 0,5 % près.

Nous en avons déduit les formules d'absorption à refus suivantes :



$$10\,RN + 9\,CO_2 + 9\,H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Carbonate neutre}}{(RNH_2)_2CO_3} + \underset{\text{Carbonate acide}}{8\,RNH_3CO_3}$$

RN représentant l'amine considérée (DEA, TEA, MDEA).

Notons également :

a. qu'il ne se forme pas de quantités mesurables de carbonate acide avant que toute l'amine ait été transformée en carbonate neutre;

b. que le carbamate de diéthanolamine, obtenu en milieu anhydre, est un solide cristallisé blanc décomposé par chauffage à 40° et par abandon à l'air. Son spectre X est actuellement en dépouillement;

c. qu'en définitive, la solubilité absolue rigoureuse du gaz carbonique à 20° sous 760 mm de mercure est, exprimée en molécule de CO_2 par molécule d'amine :

Diéthanolamine	0,887
Triéthanolamine	0,904
Méthyldiéthanolamine	0,892

En conclusion, le gaz carbonique réagit à froid avec les trois amines étudiées, pour donner, en milieu aqueux, d'abord un carbonate neutre, puis un mélange de carbonate neutre et acide d'amine suivant les équations ci-dessus. Il ne se forme ni complexes baryum-amine, ni composés de dégradation. Le dosage du gaz carbonique fixé est aisé, rapide, et bien reproductible, qu'il soit fait par colorimétrie, décarbonatation ou précipitation.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J. Fournier et R. Lacroix, *Chimie analytique*, 46, n° 6, 1964, p. 306-307.
(2) Wonder, *Gas Council Conf. U. S. A.*, 4-5 mars 1959.
(3) Subrahmanya, *Adv. in Polarography*, Pergamon, II, n° 674, 1960.
(4) Duval, *Colorimétrie minérale*, S.E.D.E.S., Paris, 16, 1954.

(*Laboratoire de Chimie minérale I,*
17, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité de l'acide anisylidène-cyanacétique; condensation avec les cyclohexanones o- et p-méthylés.* Note (*) de M. **Paul Cordier** et Mlle **Marie Haïtayan**, transmise par M. Marcel Delépine.

Comme la cyclohexanone, l'ortho- et la para-méthylcyclohexanone se condensent équimoléculairement avec l'acide anisylidènecyanacétique pour donner des composés azotés hétérocycliques hydrolysables en acides δ-cétoniques.

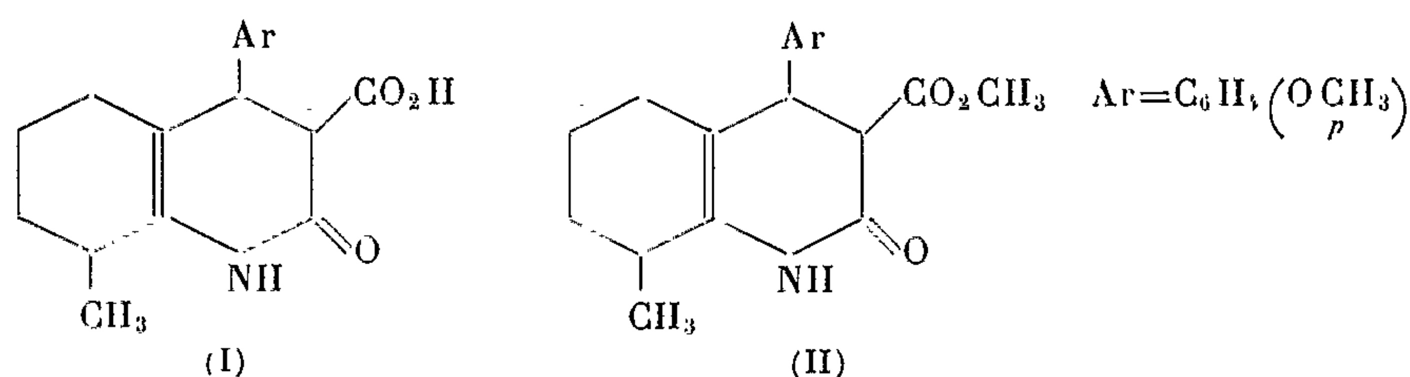
Poursuivant les recherches effectuées sur le comportement de l'acide anisylidènecyanacétique avec la cyclohexanone [1] nous nous sommes proposé d'examiner comparativement la réactivité de ce même acide cyané éthylénique avec la méthyl-2 et la méthyl-4 cyclohexanone.

1. Nous avons constaté que l'acide anisylidènecyanacétique se condense équimoléculairement avec l'*o*-méthylcyclohexanone en milieu hydroalcoolique alcalin (concentration en soude libre, 4%), un excès de cétone favorisant la réaction que nous avons prolongée pendant 72 h à 18-20°. Le liquide réactionnel est, après agitation avec de l'éther pour éliminer l'excès de cétone, dilué et acidifié par l'acide chlorhydrique environ 3 N. Il se forme un précipité résineux qu'on isole dans l'éther. La solution éthérée, lavée, filtrée est évaporée, le résidu d'aspect résineux est repris par le benzène; après un contact de 48 h, on sépare par filtration une fraction d'acide anisylidènecyanacétique précipité dans ce solvant. On purifie par dissolution dans l'éther, extraction par le bicarbonate de potassium et acidification, le produit sirupeux précipité est à nouveau isolé dans l'éther; l'évaporation du solvant donne un produit visqueux incolore, Rdt 64 %.

Ce composé, très hygroscopique, est très instable, il se décarboxyle peu à peu à la température du laboratoire, rapidement à chaud. Nous n'avons pas réussi à l'obtenir pur.

Dès sa formation, il réduit nettement le permanganate de potassium en solution bicarbonatée, il donne en solution alcoolique une coloration rouge avec le chlorure ferrique. Il ne présente aucune affinité pour les réactifs des cétones. La détermination du P. M. par acidimétrie, l'analyse centésimale nous ont donné des résultats variables; cependant, l'estérification de la fonction acide par le diazométhane nous a donné un ester méthylique non cristallisé dont l'analyse correspond à la structure d'un

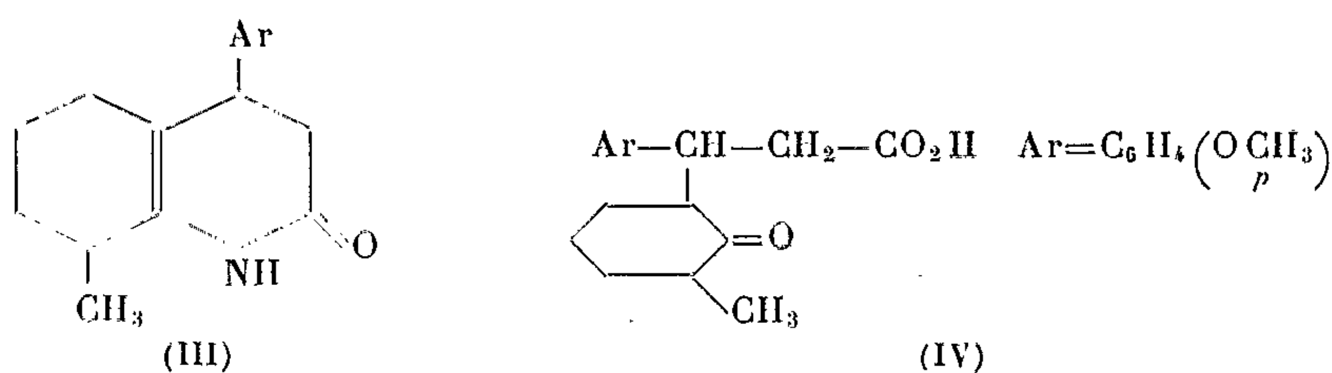
ester (II) d'un acide hétérocyclique azoté (I) : (*p*-méthoxyphényl)-4 céto-2 méthyl-8 carboxy-3 octahydroquinoléine :



Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec la structure de l'ester (II).

Comme dans le cas de la condensation du même acide éthylénique cyané avec la cyclohexanone il y a addition nucléophile de la cétone sur la double liaison activée de l'acide cyané avec formation transitoire d'un acide nitrile δ-cétonique qui, par amidification et cyclisation donne un composé lactamique hydroxylé dont la déshydratation conduit au composé (I).

L'acide (I) instable se décarboxyle rapidement par la chaleur; maintenu 4 h à 90° il donne la (*p*-méthoxyphényl)-4 méthyl-8 céto-2 octahydroquinoléine (III), purifiée dans l'alcool dilué F 189° :



Ce composé réduit le permanganate de potassium en solution éthanolique ou acétonique, il ne donne aucune coloration avec le chlorure ferrique.

Analyse : $C_{17}H_{21}O_2N$, calculé %, C 75,27; H 7,74; N 5,16; trouvé %, C 74,78; H 7,90; N 5,25.

L'hydrolyse acétochlorhydrique à 100° pendant 4 h du composé (I) conduit à l'acide δ-cétonique (IV) (*p*-méthoxyphényl)-3 (cyclohexylone-2' méthyl-3')-3 propanoïque F 145°. P. M. par acidim. 291,1; théorie pour $C_{17}H_{22}O_4$, 290.

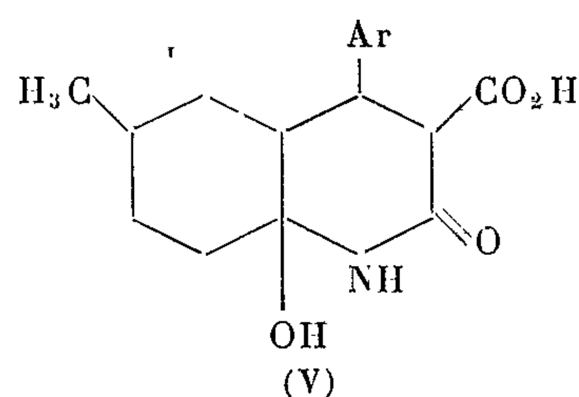
Analyse : $C_{17}H_{22}O_4$, calculé %, C 70,34; H 7,58; trouvé %, C 70,41; H 7,60.

2. La condensation de l'acide anisylidènecyanacétique avec la méthyl-4 cyclohexanone est réalisée en milieu hydroalcoolique sous une concentration de soude de 1 %, la durée de contact étant de 48 h à 18-20°. On effectue d'abord un traitement par l'éther qui est séparé. L'acidification après dilution du liquide alcalin donne un précipité résineux qui,

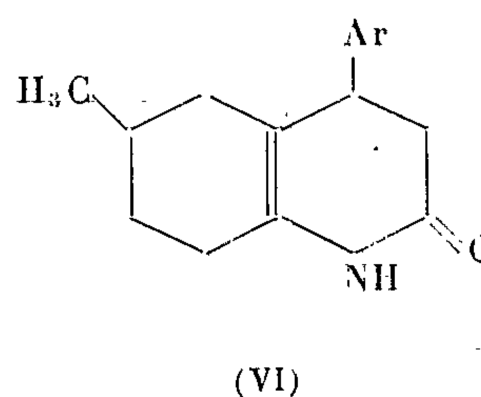
après séparation de la liqueur acide par décantation, lavage, est trituré avec de l'éther; on obtient rapidement un composé cristallin insoluble qui est isolé par filtration.

L'éther de premier épuisement du liquide réactionnel, lavé, abandonne par évaporation un résidu qui se solidifie par traitement avec de l'oxyde d'isopropyle. Il est purifié par cristallisation dans l'alcool dilué. Il s'agit d'un composé neutre. Rdt total, 40,8 %; en composé acide, 33,3; en composé neutre, 7,5.

Le corps acide répond à la structure de la (*p*-méthoxyphényl)-4 hydroxy-10 céto-2 carboxy-3 méthyl-6 décahydroquinoléine (V) :



(V)



(VI)

F 135° avec décarboxylation. Il ne donne rien avec les réactifs des cétones, il ne réduit pas le permanganate de potassium en milieu bicarbonaté.

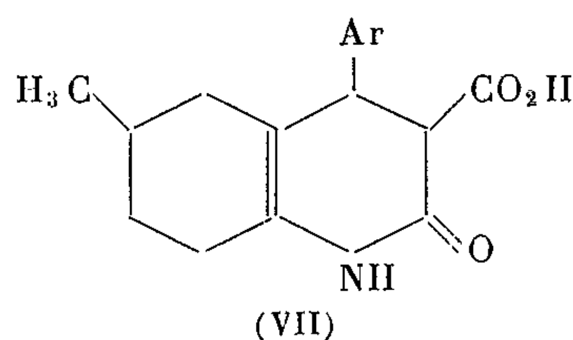
Analyse : $C_{18}H_{23}O_5N + H_2O$, calculé %, C 61,5; H 7,11; N 3,95; trouvé %, C 61,4; H 7,11; N 3,84. P. M. par acidim. sur produit séché sous vide en présence de P_2O_5 trouvé, 333,9; théorie, 333.

Le composé neutre résulte de la décarboxylation et de la déshydratation du corps acide précédent, il correspond à la (*p*-méthoxyphényl)-4 céto-2 carboxy-3 méthyl-6 octahydroquinoléine (VI) F 147°. Ce corps est obtenu également par chauffage à 140° pendant 4 h de l'acide (V).

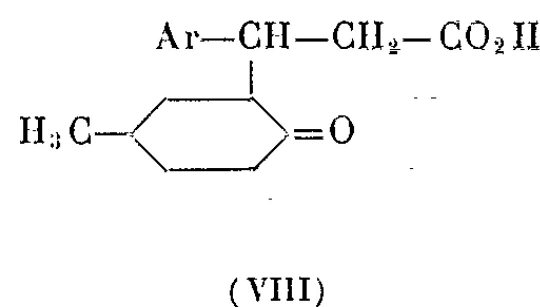
Analyse : $C_{17}H_{21}O_2N$, calculé %, C 75,27; H 7,74; N 5,16; trouvé %, C 75,61; H 7,76; N 5,36.

Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec les structures (V) et (VI).

Sous l'action de l'acide sulfurique dilué au 1/4 dans l'acide acétique à froid, l'acide (V) donne le dérivé éthylénique acide (VII) F 150° : (*p*-méthoxyphényl)4 céto-2 méthyl-6 carboxy-3 octahydroquinoléine :



(VII)



(VIII)

Analyse : $C_{18}H_{21}O_4N$, calculé %, C 68,57; H 6,66; N 4,44; trouvé %, C 68,18; H 6,67; N 4,18. P. M. par acidim. 314,8; théorie, 315.

Ce corps donne en phase éthanolique une coloration rouge avec le chlorure ferrique.

L'hydrolyse acétochlorhydrique de l'acide azoté (V) et du composé neutre (VI) à 100° pendant 4 h conduit à un acide δ-cétonique (VIII) : (*p*-méthoxyphényl)-3 (cyclohexyl-one-2′ méthyl-5′)-3 propanoïque, F 142°.

P. M. par acidim. 289,6; théorie pour $C_{17}H_{22}O_4$, 290.

Analyse : $C_{17}H_{22}O_4$, calculé %, C 70,37; H 7,58; trouvé %, C 69,50; H 7,47. Semicarbazone, F 232°.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) P. CORDIER et M. HAÏTAYAN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5001.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions diéniques sur les anthracènes mésodisubstitués. Obtentions simultanées d'adducts maléiques isomères en « méso » et en « benzo ».* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Kha Vang Thang**, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'addition en « benzo » de l'anhydride maléique et de l'acétylènedicarboxylate de méthyle limitée jusqu'à présent aux anthracènes diphénylés en 9 et 10 a été trouvée également chez divers mésodérivés I du phényl-9 anthracène. De plus, avec l'anhydride maléique, on a obtenu, dans tous les cas, des mélanges de deux adducts isomères de position, « benzo » II et « méso » III.

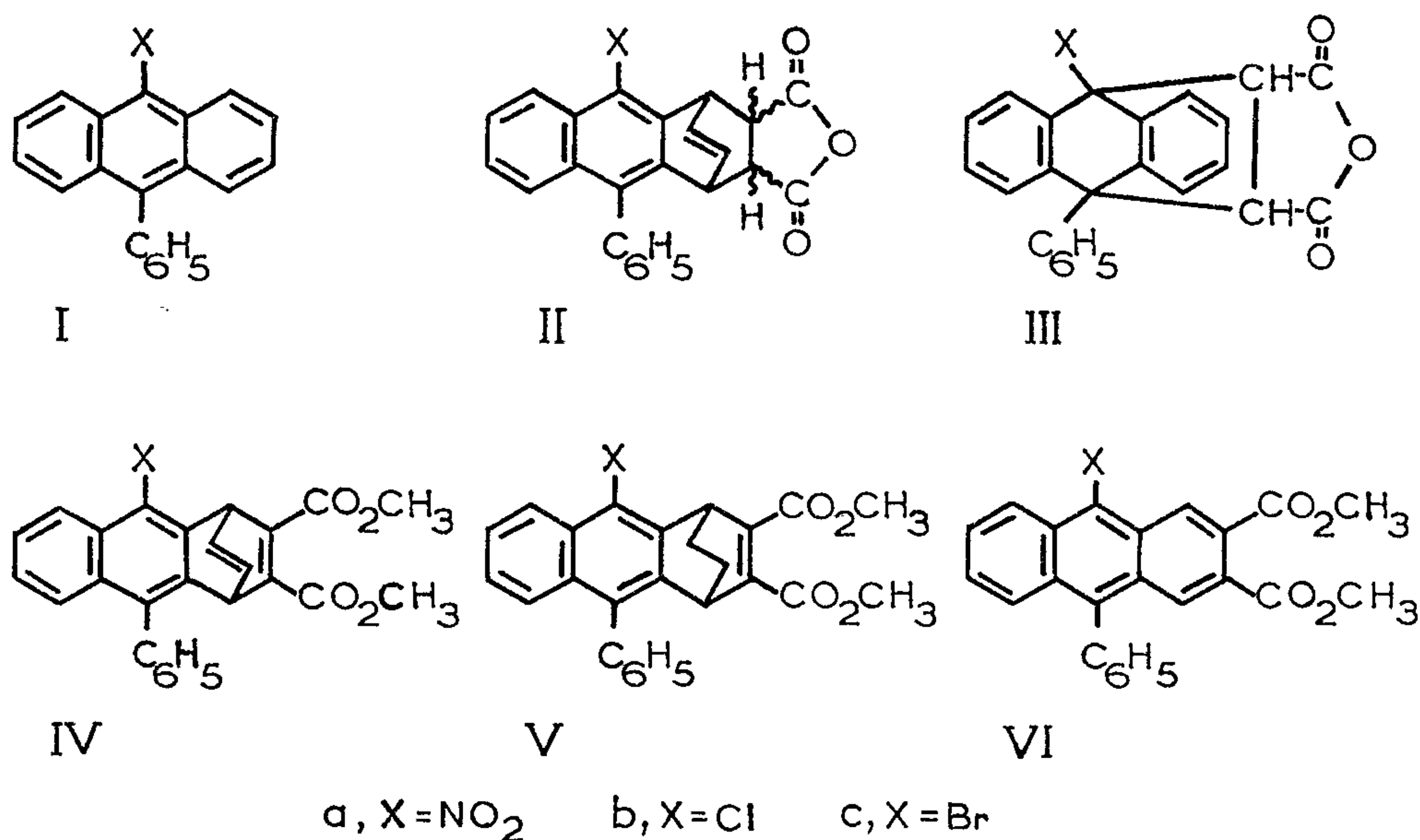
Il est maintenant bien établi que la présence de deux substituants phényles sur les sommets méso des anthracènes s'oppose aux additions diéniques habituelles sur le noyau central et que celles-ci s'effectuent alors sur l'un des noyaux latéraux [(1), (2), (3)]. Avant d'affirmer le caractère exceptionnel de cet effet d'orientation qu'on ne retrouve pas chez le phényl-9 anthracène [(1), (2)], il nous a paru nécessaire d'examiner les conséquences que pourrait avoir le remplacement de l'un ou des deux substituants phényles par des groupements fortement attracteurs d'électrons, *a priori* défavorisants pour les additions diéniques en méso.

Nous avons tout d'abord envisagé la substitution d'un seul phényle et par suite étudié les condensations de deux philodiènes, l'anhydride maléique et l'acétylènedicarboxylate de méthyle, sur les mésodérivés du phényl-9 anthracène : nitré I*a*, chloré I*b* et bromé I*c*.

De même que le diphényl-9.10 anthracène, les dérivés I sont très peu réactifs vis-à-vis des philodiènes et, avec l'anhydride maléique, on n'obtenait de résultats satisfaisants qu'en chauffant, à des températures voisines de 180°, le composé anthracénique au sein de l'anhydride maléique fondu en gros excès (6 à 7 moles). Avec le nitro-9 phényl-10 anthracène, I*a*, on isolait ainsi en quantité notable (72 %) après un chauffage de 30 mn à 180-185°, un adduct $C_{24}H_{15}NO_5$, F_{inst} 263-264° (décomp.) (acétonitrile), dont les spectres ultraviolet et infrarouge ($\nu_{NO_2} = 1520\ cm^{-1}$) s'accordaient parfaitement avec la constitution II *a*. Ceci prouvait déjà que l'orientation en benzo n'était pas l'apanage exclusif du couple de phényles en méso. En outre, l'examen spectrographique des portions résineuses laissait soupçonner la présence d'un autre composé mais celui-ci ne pouvait être extrait. Toutefois, en effectuant la condensation à une température plus élevée que précédemment (1 h à 220°), on constatait une rétrogradation importante de l'addition diénique et l'on obtenait, à côté de beaucoup de produit de départ I*a*, un mélange de II *a* et d'un adduct isomère III*a*, F_{inst} 314-315° (décomp.) (acétonitrile), qui pouvait être séparé (13 %) du fait de sa moindre solubilité dans le cyclohexane. La structure III *a* du

second adduct était établie par le caractère dihydroanthracénique de son spectre ultraviolet et par l'augmentation de la fréquence d'absorption infrarouge de la liaison C—NO_2, qui prenait une valeur caractéristique d'un dérivé nitré alicylique ($\nu_{NO_2} = 1557\ cm^{-1}$).

Cette observation nouvelle de la formation de deux adducts isomères de position au cours de la même réaction a pu être étendue aux deux autres dérivés étudiés. Après un chauffage de 30 mn dans l'anhydride maléique à 170-175°, on recueillait en effet, à partir du chloro-9 phényl-10 anthracène I*b*, deux adducts de formule $C_{24}H_{15}ClO_3$: II *b*, F_{inst} 242-243° (décomp.) (acétonitrile), et III*b*, F_{inst} 278-279° (décomp.) (acétonitrile), et à partir du bromo-9 phényl-10 anthracène I *c*, deux adducts de formule $C_{24}H_{15}BrO_3$: II*c*, F_{inst} 236-237° (décomp.) (acétonitrile), et III*c*,



F_{inst} 289-290° (décomp.) (acétonitrile). Une différence importante se manifestait cependant entre la condensation du dérivé nitré I *a* et celles des deux dérivés halogénés I*b* et I*c*. A l'inverse du précédent, ces derniers, dans les conditions utilisées, conduisaient essentiellement aux adducts en méso III *b* et III *c* (65 %), alors que les adducts en benzo II *b* et II *c*, plus solubles dans le cyclohexane, n'étaient séparés qu'en très faibles quantités (5 %). Le substituant nitro, le plus électronégatif des trois, paraissait donc, en première analyse, le plus défavorable à l'addition en méso, toutefois l'effet électronique des substituants n'est certainement pas seul en cause, puisque le phényle, bien que moins électronégatif que NO_2, y semble plus défavorable encore. En effet, en dépit d'essais effectués dans des conditions variées et en particulier à des températures plus élevées que celle qui avait été précédemment utilisée [1], nous n'avons

jamais pu jusqu'à présent déceler d'addition en méso avec le diphényl-9.10 anthracène. C'est sans doute parce que l'encombrement stérique des mésosubstituants, très marqué pour le phényle, joue également un rôle essentiel dans l'orientation des additions.

Avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle, les additions sont plus difficiles encore et, après plusieurs heures de chauffage, en tube scellé vers 180-200°, du dérivé anthracénique dissous dans l'ester acétylénique en excès, les réactions n'étaient pas totales. Les mélanges obtenus ne pouvaient être résolus que par chromatographie rapide sur alumine peu activée et, à côté d'une certaine fraction de produit de départ, on n'a trouvé dans chaque cas qu'un seul adduct correspondant à une fixation en benzo. Ainsi le dérivé nitré I*a* fournissait IV*a* (57 %), $C_{26}H_{19}NO_6$, F_{inst} 175-176° (méthanol-benzène); le dérivé chloré I*b* donnait IV *b* (37 %), $C_{26}H_{19}ClO_4$, F_{inst} 122-123° (méthanol) et I*c* donnait IV*c* (60 %), $C_{26}H_{19}BrO_4$, F_{inst} 142-143° (méthanol).

Les valeurs des maximums d'absorption en ultraviolet et les spectres R. M. N. qui, en particulier, décèlent la présence de deux protons tertiaires différents en 1 et 4 [multiplets respectivement voisins de 5 et $5{,}6.10^{-6}$ (*a*) ou de 5 et $5{,}9.10^{-6}$ (*b*, *c*); δ (TMS) = 0] permettaient d'attribuer sans ambiguïté la structure IV à ces nouveaux adducts. De plus, nous avons pris soin de la confirmer, dans tous les cas, en appliquant notre méthode habituelle de passage aux diesters anthracéniques VI par une hydrogénation sélective en V suivie de thermolyse [(2), (3)].

On pouvait ainsi, sur Pd, fixer une molécule d'hydrogène sur l'adduct IV*a*, sans réduction du groupement NO_2, et obtenir V*a*, $C_{26}H_{21}NO_6$, F_{inst} 164-165° (méthanol-acétate d'éthyle), qui, chauffé à 280°, fournissait VI*a*, $C_{24}H_{17}NO_6$, en cristaux jaunes, F_{inst} 179-180° (méthanol). De même, l'adduct IV*b* conduisait par l'intermédiaire de V*b*, $C_{26}H_{21}ClO_4$, F_{inst} 139-140° (méthanol) à VI*b*, $C_{24}H_{17}ClO_4$, cristaux jaunes, F_{inst} 133-134° (méthanol) et l'adduct IV*c* donnait V*c*, $C_{26}H_{21}BrO_4$, F_{inst} 164-165° (méthanol) puis VI*c*, $C_{24}H_{17}BrO_4$, cristaux jaunes, F_{inst} 138-139° (méthanol).

Pour ce qui est des adducts maléiques II, leur structure se trouvait nettement assurée par l'étroite analogie de leurs spectres ultraviolets avec ceux des adducts IV correspondants; nous n'avons pas, pour l'instant, cherché à préciser leurs configurations, sachant que dans chaque cas, les deux configurations stéréoisomères, *endo* et *exo*, étaient à envisager.

Une nouvelle preuve du rôle déterminant de l'encombrement stérique des mésosubstituants dans l'orientation de la diène-synthèse vers les noyaux latéraux nous est fournie par la comparaison des réactions de l'anhydride maléique et de l'acétylènedicarboxylate de méthyle. Avec ce dernier réactif, nous n'avons jamais observé d'addition en méso et l'on conçoit, qu'étant une molécule linéaire, son accès au noyau central doit

se trouver beaucoup plus gêné par les substituants volumineux en 9 et 10 que celui de l'anhydride maléique.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) CH. DUFRAISSE, L. VELLUZ et Mme L. VELLUZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1938, p. 1073; Y. GILLET, *Ibid.*, 17, 1950, p. 1141; J. W. COOK et L. HUNTER, *J. Chem. Soc. London*, 1953, p. 4109.

(2) J. RIGAUDY et NGUYEN KIM CUONG, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1705.

(3) J. RIGAUDY, J. GUILLAUME et NGUYEN KIM CUONG, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4729.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation d'homologues supérieurs symétriques du glycérol.* Note (*) de M. **René Clément**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction du céto-10 nonadécanedioate d'éthyle conduit quantitativement au nonadécanetriol-1.10.19. La préparation d'homologues inférieurs s'accompagne de réactions secondaires de déshydratation avec formation de composés cycliques ou éthyléniques.

Les triols symétriques, homologues supérieurs du glycérol, de formule $CH_2OH—(CH_2)_n—CHOH—(CH_2)_n—CH_2OH$ ne semblent connus que pour $n \leq 3$. Le nonadécanetriol-1.5.9 a été obtenu par ouverture du cycle éther de dérivés hydroxylés du tétrahydropyranne [1]. Riobe et Geeraert [2] le préparent par action du formiate d'éthyle sur le magnésien d'un éther halogéné $Br(CH_2)_n—OR$, bromuration du méthoxyalcool obtenu et acétylation. La méthode serait applicable à la préparation des triols supérieurs, si ce n'était sa complexité.

Nous avons cherché à obtenir ces triols par réduction des cétoacides $\alpha\omega$ symétriques, précédemment préparés [3] par condensation du type Claisen des sels alcalins de monoesters de diacides $\alpha\omega$.

Nous avons employé pour la réduction l'hydrure de lithium et d'aluminium en solution éthérée. Les céto diacides de poids moléculaire élevé, étant peu solubles dans le milieu réactionnel, ont été préalablement estérifiés par l'éthanol, et les esters purifiés par passage sur une colonne d'alumine et élution à l'hexane.

Ainsi 14 g de céto-10 nonadécanedioate-1.19 d'éthyle sont ajoutés à une solution éthérée contenant 2,4 g d'hydrure de lithium et d'aluminium (50 % d'excès). Après réaction et hydrolyse à l'acide chlorhydrique, on observe la formation d'un précipité blanc en suspension entre les couches aqueuse et éthérée. Par filtration et lavage à l'eau, nous avons obtenu 11 g (R = 98 %) d'un produit blanc, F 103°, identifié comme étant le nonadécanetriol-1.10.19.

Analyse : calculé %, C 72,09; H 12,75; trouvé %, C 72,23; H 12,83.

Indice d'acétate : calculé, 380; trouvé, 377.

Triacétate, F 25°.

Le spectre d'absorption infrarouge présente les bandes caractéristiques des fonctions hydroxyle primaire et secondaire, et souligne l'absence de groupements cétone ou ester non réduits.

Le triol est très peu soluble dans l'eau et l'éther, peu soluble à froid dans l'éthanol qui constitue un excellent solvant de recristallisation.

Par réduction du céto-8 pentadécanedioate d'éthyle, nous avons obtenu, dans les mêmes conditions, une poudre blanche, F 89°, très soluble dans

l'éthanol et légèrement soluble dans l'eau et l'éther. Rdt 78 %. Ses caractéristiques sont celles du pentadécane triol-1.8.15.

Analyse : calculé %, C 69,23; H 12,30; trouvé %, C 69,69; H 12,34.

Indice d'acétate : calculé, 435; trouvé, 432.

Le triacétate est liquide N_D^{25} : 1,4477.

Cependant le spectre d'absorption infrarouge du triol présente, en plus des bandes caractéristiques des fonctions hydroxyles, un spectre très perturbé entre 6,75 et 10. Les bandes anormales observées sont très proches de celles caractéristiques du cycle tétrahydropyranne. Une purification très poussée du produit n'amène qu'une atténuation sensible de ces bandes. Au contraire, le spectre du triacétate est identique à celui attendu, et en particulier semblable à celui obtenu pour le triacétate du nonadécanetriol.

Ces anomalies spectrales sont attribuables à la présence de petites quantités d'étheroxydes cycliques du type tétrahydropyranne, formées à la suite d'isomérisations du triol amenant les hydroxyles en position favorable à la formation de tels cycles. En présence d'anhydride acétique, ces cycles sont susceptibles de s'ouvrir avec formation de l'acétate correspondant.

Les essais de préparation de l'undécanetriol-1.6.11, effectués dans des conditions analogues, conduisent à un mélange en proportions variables, selon le mode opératoire, de l'undécène-5 diol-1.11 liquide résultant de la déshydratation de la fonction alcool secondaire, et d'un polyol solide mélange du triol attendu et des étheroxydes cycliques, sans doute de structure tétrahydrofurannique et tétrahydropyrannique qui en dérivent.

La méthode exposée se révèle donc satisfaisante pour la préparation des homologues supérieurs symétriques du glycérol, dans la mesure où l'éloignement des hydroxyles rend difficile l'isomérisation, suivie de cyclisation, des triols préparés.

En particulier cette méthode permet la préparation du nonadécanetriol avec un rendement de 62 % à partir de l'ester monoéthylique de l'acide sébacique.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) CRISAN, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 436.
(2) RIOBE et GEERAERT, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 151.
(3) CLÉMENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 150.

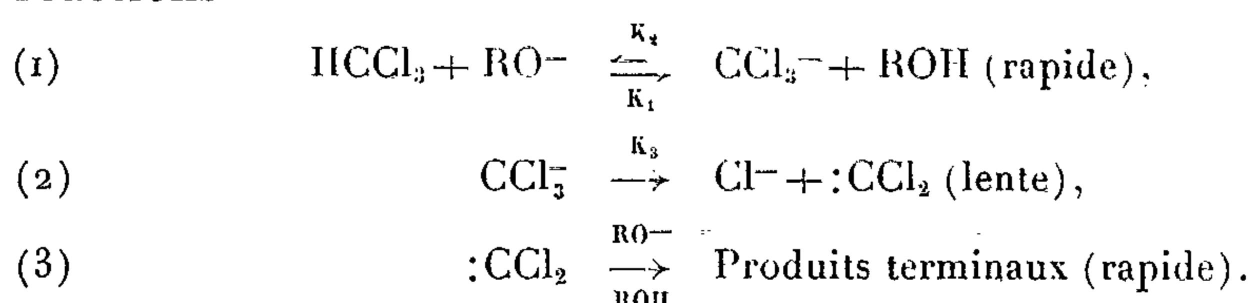
(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'étude cinétique de la décomposition alcaline du chloroforme en milieu méthanolique.* Note (*) de Mlle **Jany Barbaud**, MM. **Constantin Georgoulis** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition du chloroforme dans le méthanol en présence de fortes concentrations de méthylates alcalins est régie par la fonction H_- du milieu; la variation de la vitesse réactionnelle en fonction de la température suit la relation d'Arrhénius.

La nature des produits formés au cours de la décomposition alcaline du chloroforme a suggéré un certain nombre d'hypothèses sur le mécanisme de cette réaction; en milieu aqueux on obtient un formiate alcalin et du monoxyde de carbone tandis qu'en milieu alcoolique en présence de méthylate de sodium il se forme principalement de l'orthoformiate de méthyle. L'hypothèse qui paraît la plus probable a été émise par J. Hine [(1), (2)] et fait intervenir un dichlorocarbène dans l'étape lente de la réaction.

Le schéma réactionnel peut être représenté par la suite des trois réactions



(1) $$HCCl_3 + RO^- \underset{K_1}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} CCl_3^- + ROH \text{ (rapide)},$$

(2) $$CCl_3^- \xrightarrow{K_3} Cl^- + :CCl_2 \text{ (lente)},$$

(3) $$:CCl_2 \underset{ROH}{\overset{RO^-}{\longrightarrow}} \text{Produits terminaux (rapide)}.$$

Les mesures cinétiques ont confirmé l'essentiel de ce mécanisme. L'utilisation de la fonction d'acidité H_- préconisée par divers auteurs [(3) à (7)] pour l'étude des réactions catalysées par des bases a conduit à des corrélations encourageantes certes, mais dont certains aspects méritent d'être précisés.

C'est pourquoi nous avons été amenés à entreprendre l'étude cinétique de cette réaction à plusieurs températures, en étendant considérablement la gamme des concentrations en méthylate et en faisant varier le métal alcalin.

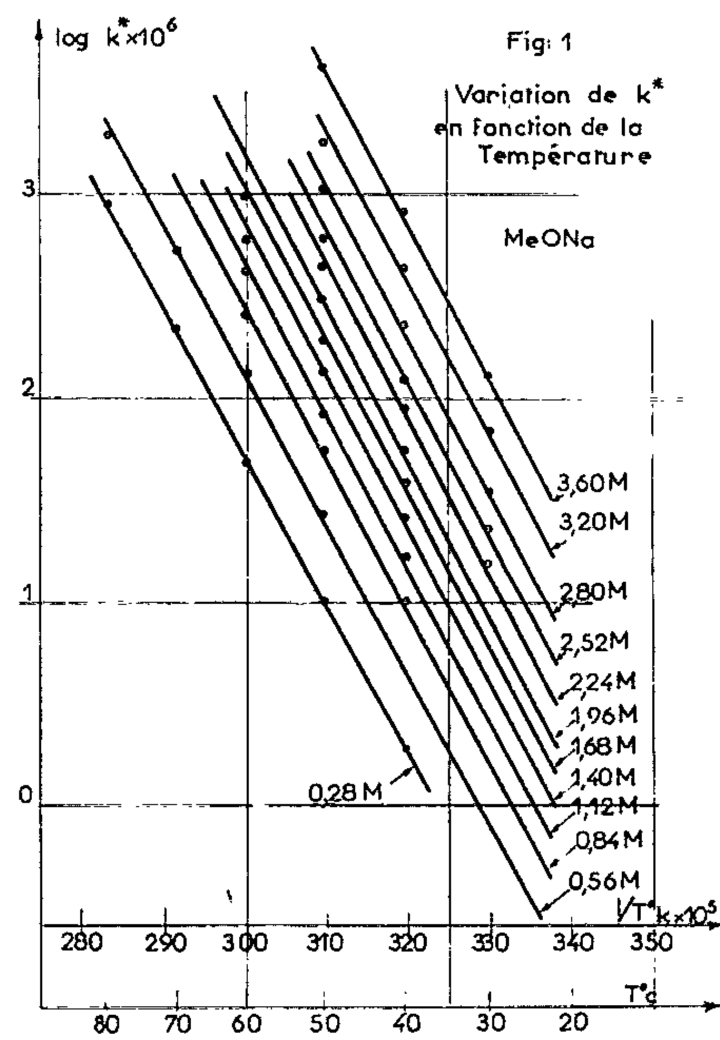
En supposant exact le schéma réactionnel représenté par les équations (1), (2), (3) et en admettant que la concentration en ion trichlorométhyle reste toujours faible, on peut montrer facilement que

(4) $$-\frac{d[HCCl_3]}{dt} = \frac{K_2 K_3}{K_1[ROH] + K_3}[HCCl_3][RO^-].$$

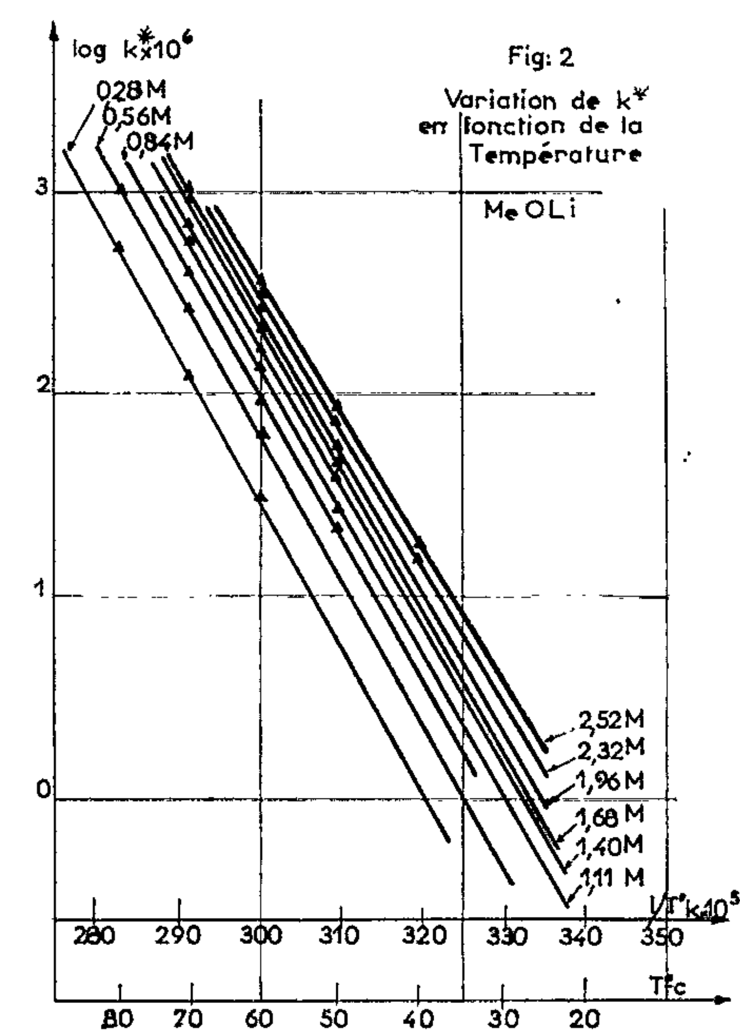
La réaction apparaîtra donc du deuxième ordre et dans le cas où $[RO^-] \gg [HCCl_3]$ elle évoluera (8) dans le sens d'une réaction pseudo-monomoléculaire avec un coefficient de vitesse

(5) $$K^* = \frac{K_2 K_3 [RO^-]}{K_1[ROH] + K_3}.$$

C'est ce qui a été observé expérimentalement. Dans les figures 1 et 2 nous avons représenté $\log K = f(1/T)$; il ressort de ces graphiques que la variation de K avec la température est conforme, à la précision de nos



mesures (1 % en valeur absolue) à la relation d'Arrhénius contrairement à ce qui a été constaté par d'autres auteurs (2) pour la même réaction en milieu aqueux. De plus, il y a un parallélisme marqué des droites



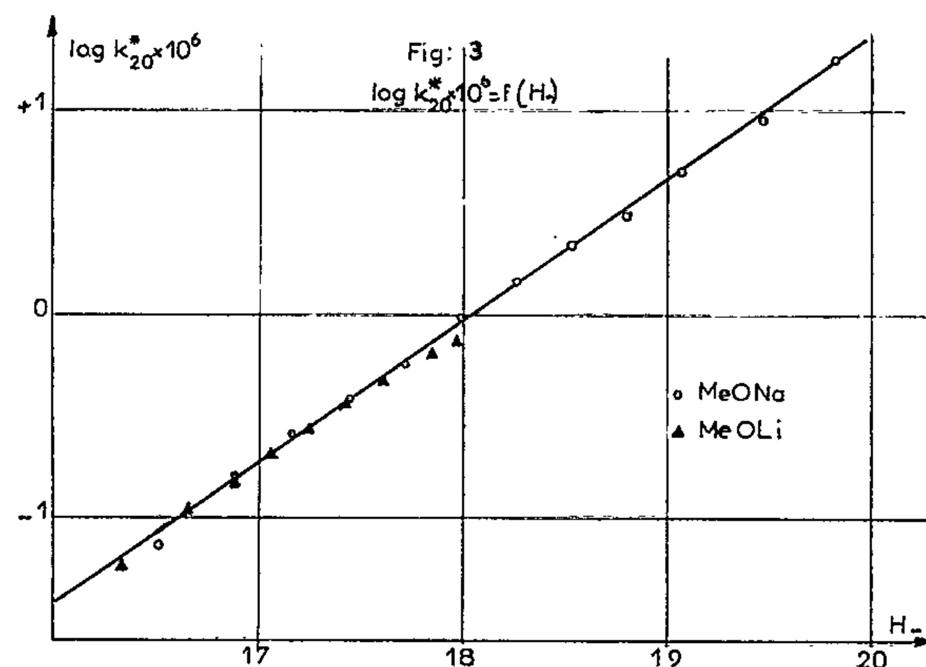
$\log K = f(1/T)$ pour toutes les concentrations utilisées et pour les deux méthylates alcalins CH_3ONa et CH_3OLi. Ce parallélisme suggère que l'effet prépondérant est un effet de milieu susceptible de se traduire par une corrélation de la forme $\log K = f(H_-)$ que nous allons essayer d'établir.

Représentons par des parenthèses les activités et par des crochets les concentrations. Si l'on désigne par γ les coefficients d'activités, l'approximation de l'état stationnaire permet d'écrire, en négligeant dans l'équation (4), $K_3 \ll K_1[ROH]$:

(7) $$[CCl_3^-] = \frac{K_2}{K_1}[HCCl_3]\frac{\gamma_{HCCl_3}}{\gamma_{CCl_3^-}}\frac{(CH_3O)}{(CH_3OH)}.$$

La vitesse de décomposition du chloroforme s'exprime par la relation

(8) $$-\frac{d[HCCl_3]}{dt} = K_3[CCl_3^-] = K'_3[CCl_3^-]\frac{\gamma_{CCl_3^-}}{\gamma^{\neq}},$$



$\gamma^{\neq}$ étant le coefficient d'activité du complexe activé. En portant alors la valeur de $[CCl_3^-]$ dans l'équation (8) et en introduisant le produit d'autoprotolyse :

(9) $$K_e = \frac{(CH_3O^-)\,(CH_3OH_2^+)}{(CH_3OH)^2},$$

on est conduit à

(10) $$-\frac{d[HCCl_3]}{dt} = \frac{K_2 K'_3 K_e}{K_1}[HCCl_3]\frac{\gamma_{HCCl_3}}{\gamma^{\neq}}\frac{(CH_3OH)}{(CH_3OH_2^+)}.$$

Si l'on admet l'approximation de Zucker-Hammett [10] :

(11) $$\frac{\gamma_{HCCl_3}}{\gamma^{\neq}} = \frac{\gamma_{AH}}{\gamma_{A^-}}$$

et en rappelant que pour le méthanol

(12) $$H_- = -\log\left[(H_s^+)\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}\right],$$

avec

(13) $$(H_s^+) = \frac{(CH_3OH_2^+)}{(CH_3OH)},$$

la relation (10) s'écrit

(14) $$-\frac{d[HCCl_3]}{dt} = \frac{K_2 K'_3 K_e}{K_1} 10^{H_-}[HCCl_3],$$

d'où finalement

(15) $$\log K = \log \frac{K_2 K'_3 K_e}{K_1} + H_-.$$

Pour la représentation de $\log K = f(H_-)$ nous nous sommes servis des valeurs de H_- déterminées par Lambert à 20°C ([11]) et nous avons extrapolé nos constantes de vitesse à cette même température. La figure 3 montre d'une part que la représentation graphique prévue par le calcul est effectivement linéaire et, d'autre part, qu'il y a bonne coïncidence entre les résultats obtenus avec les deux méthylates alcalins.

Toutefois, il est à remarquer que la pente de cette droite n'est pas égale à l'unité mais voisine de deux tiers.

Nous pensons que cet écart est dû surtout à l'approximation de Zucker-Hammett. En effet, celle-ci traduit la parenté chimique des processus ayant servi à la détermination des valeurs de H_- avec le processus réactionnel à l'étude. Force est de constater que si ces processus se ressemblent ils ne sont pas tout à fait les mêmes. Une extension de ce travail est prévue pour étayer expérimentalement ce dernier point.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) J. HINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, p. 2438.

(2) J. HINE et A. M. DOWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, p. 2688.

(3) J. H. RIDD, *Chem. and Ind.* (G. B.), 1957, p. 1268.

(4) R. A. MORE O'FERRALL et J. H. RIDD, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5030.

(5) D. J. CRAM, B. RICKBORN, R. STEWART et J. P. O'DONNELL, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 917.

(6) F. PEURE, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.

(7) J. C. LATOUR, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1964.

(8) Pour les faibles concentrations en RO^- on peut toujours calculer un coefficient pseudo-monomoléculaire K en se servant de la vitesse initiale v_i :

(6) $$v_i = K[HCCl_3][RO] = K^*[HCCl_3].$$

(9) E. A. MOELWYN-HUGUES et I. FELLS, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 398.

(10) L. ZUCKER et L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, p. 2791.

(11) G. LAMBERT et R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 1164.

(*C. N. R. S., Recherches Coopératives sous Programme, Laboratoire de Chimie Organique I, Sorbonne* et *Laboratoire de Chimie IV, E.N.S.C.P.*)

MINÉRALOGIE. — *Essai d'interprétation de la variabilité de composition chimique des niobotantalates radioactifs métamictes.* Note (*) de M. **Daniel Fauquier**, présentée par M. Jean Orcel.

En se basant sur l'étude des diagrammes X de poudres, obtenus par recristallisation, sous l'action de la chaleur, des niobotantalates métamictes naturels, et en les comparant à ceux obtenus avec les produits de composition analogue réalisés artificiellement au voisinage de 1000°, on montre que la variabilité de composition de ces substances peut s'interpréter par l'existence d'une surstructure en relation avec une solution solide.

On sait que l'analyse chimique des niobotantalates métamictes révèle l'existence de 15 à 20 éléments différents entrant dans la composition globale d'un individu. Ce fait, constaté sur des spécimens présentant des formes cristallines nettes, a contribué pendant longtemps à entretenir une certaine confusion à leur sujet.

On peut cependant en proposer une explication simple, susceptible de vérification.

Parmi ces 20 éléments, deux seulement représentent (sous forme d'oxydes) environ 60 à 80 % de la composition globale d'un échantillon. Le reste est constitué par les oxydes de nombreux éléments accompagnés d'eau d'hydratation en proportions variables (jusqu'à 12 %).

Ces deux éléments principaux déterminent la structure du minéral. Tous les autres remplacent, suivant la nature de leurs propriétés atomiques, l'un ou l'autre de ceux-ci. L'un d'eux est le niobium (ou le tantale) et l'autre, suivant l'espèce :

— l'uranium pour le groupe cubique de la bétafite;

— le calcium pour le groupe cubique du pyrochlore;

— l'yttrium pour le groupe quadratique de la fergusonite et les groupes orthorhombiques de l'euxénite et de la samarskite.

Ces minéraux sont actuellement considérés comme des « oxydes complexes ». Leur formule générale simplifiée s'écrit : $A_m B_n O_x$ avec :

A = U, Y, Ca, suivant l'espèce, ou leurs remplaçants,

B = Nb (ou Ta) et ses remplaçants.

L'analyse chimique d'un niobotantalate métamicte porte sur la totalité du volume de matière limité par les faces cristallines de l'échantillon.

Dans la mesure où sont connus les facteurs d'ordre cristallochimiques ayant présidé aux remplacements, il est justifié de convertir les résultats de l'analyse pondérale en proportions élémentaires conduisant à une valeur simple du rapport A/B.

Nous avons donc appliqué les règles de substitution de Goldschmidt. Tous les ions « étrangers » dont le diamètre n'excède pas de 15 % par défaut ou par excès, celui d'un des ions A ou B, peuvent les remplacer dans la structure du minéral.

Les autres, en faibles quantités sont éliminés. On effectue ensuite les corrections d'électroneutralité, impliquant par ailleurs, l'existence de sites lacunaires ou interstitiels.

Pour la fergusonite, la composition simplifiée, mise en évidence par ces calculs est $YNbO_4$ (ou Y_2O_3, Nb_2O_5) identique à celle proposée par Barth à la suite de ses travaux de synthèse [1]. De plus, la fergusonite est toujours pratiquement inaltérée.

Le calcul de 15 analyses, relevées dans la littérature, et effectuées sur des échantillons différents conduit à un rapport Y/Nb très voisin de 1, avec un écart maximal de 15 %. Huit analyses ne s'écartent de la valeur théorique que de 5 %.

Par contre, l'euxénite et la samarskite, habituellement considérées comme des orthoniobates d'yttrium YNb_2O_6 s'écartent de la composition théorique ($Nb/Y = 2$). En effet, 29 analyses d'euxénite ont donné des valeurs comprises entre 1,42 et 2,28 et 11 analyses de samarskite des valeurs comprises entre 1,41 et 2,47.

La bétafite donne, pour 15 analyses des rapports Nb/U compris entre 2,5 et 4,5.

Pour 16 pyrochlores, les valeurs des rapports Nb/Ca sont comprises entre 1,05 et 1,90.

Ces variations, qui contrastent avec la constance de la composition chimique des fergusonites peuvent être imputées à une hétérogénéité originelle, à des métasomatoses ou à des altérations secondaires.

Pour en décider, on peut faire les remarques suivantes : Tout d'abord à peu près toutes les espèces de niobotantalates métamictes, notamment l'euxénite et la bétafite se présentent en groupements dont les individus sont difficiles à séparer dans leur intégrité.

Par ailleurs, ces minéraux présentent fréquemment des zones d'accroissement différenciées, concentriques ou non, que seule une empreinte autoradiographique sur émulsion nucléaire permet de déceler [2].

Certaines analyses ont donc pu porter sur plusieurs individus à l'insu même de l'opérateur.

Il est, par contre, beaucoup plus facile de se procurer des cristaux uniques de fergusonite.

De plus, la fergusonite n'est pratiquement jamais altérée, alors que l'euxénite et surtout la bétafite le sont fortement.

Nous avons étudié ces altérations antérieurement [3], et montré que l'uranium et le titane sont à peu près les seuls éléments mobilisés, mais ils se fixent dans les craquelures internes du cristal, et ne donnent naissance à aucun minéraux secondaires dans le cortège paragénétique de ces niobotantalates. Par conséquent, ces altérations n'interviennent pas d'une façon déterminante dans les modifications de la composition originelle.

La comparaison des substances naturelles avec des produits de synthèse dont la composition répond à la formule simplifiée de ces substances, calculée comme nous l'avons exposé plus haut, nous a conduit à considérer plus attentivement un fait susceptible de fournir une explication rationnelle de la variabilité de composition chimique, propre à ces minéraux.

On sait ([4]) que la fergusonite chauffée au-dessus de 900° cristallise en une phase unique, dont le diagramme X de poudre est indexable dans une symétrie quadratique, comme celle chauffée à une température inférieure, mais avec des paramètres qui sont des multiples simples de cette dernière. Cette propriété est très vraisemblablement l'indication qu'une surstructure s'est constituée, en relation avec une solution solide.

Il en est de même pour les mélanges d'oxydes artificiels élaborés dans des proportions variables pour comparer le métaniobate ($YNbO_4$) correspondant à la fergusonite, avec un éventuel orthoniobate (YNb_2O_6) correspondant à l'euxénite.

Dans les deux cas la synthèse du mélange produite au-dessus de 900° fait apparaître une phase quadratique identique à celle de la fergusonite chauffée dans les mêmes conditions.

Par ailleurs, la synthèse de mélanges de pentoxyde de niobium et d'oxyde d'uranium (dans les rapports élémentaires Nb/U compris entre 1 et 5) comparés aux bétafites recristallisées par chauffage au-dessus de 900° conduit toujours à la même phase unique, aux paramètres près.

Il semble donc bien que les oxydes d'yttrium et d'uranium ont la propriété d'entrer en solution solide avec le pentoxyde de niobium, et ce phénomène permettrait d'expliquer pourquoi il est impossible d'exprimer, par des rapports rigoureusement stœchiométriques, la composition des niobotantalates naturels métamictes.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) F. F. W. Barth, *Norsk Geol.*, Oslo, 9, 1926, p. 23.
([2]) D. Fauquier, *C. R. 84e Congrès Soc. Sav.*, 1959, p. 303.
([3]) D. Fauquier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3283.
([4]) D. Fauquier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3957.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum national d'Histoire naturelle.*)

MINÉRALOGIE APPLIQUÉE. — *Résistance à la traction de mortiers dans lesquels du laitier granulé vitreux est substitué aux parties les plus fines d'un sable artificiel de granite.* Note (*) de M. **Pierre-Claude Aïtcin**, transmise par M. Léopold Escande.

Le remplacement des farines de granite par celles de laitier améliore à court terme la résistance à la traction des mortiers, tandis que la substitution d'éléments plus grossiers est néfaste. Cette différence n'est pas seulement liée à la granulométrie, elle résulte d'une variation de composition du sable de laitier : les éléments vitreux se concentrent dans les farines, les plus riches en germes cristallins dans les sables grossiers.

Introduction. — Dans un squelette d'agrégat, les farines (éléments de diamètre inférieur à 0,1 mm) ont une surface spécifique prépondérante par rapport à celle des éléments grossiers, elle jouent ainsi un premier rôle dans les propriétés pratiques des bétons et mortiers qui dépendent, pour la plupart, de la liaison interfaciale ciment-agrégat ([1]). Il est logique d'essayer d'améliorer des sables médiocres pour mortier en pratiquant des substitutions portant sur les seuls éléments fins ([2]). Nous étudions ici l'influence de la substitution de laitier vitreux sur la résistance à la traction des mortiers.

1. *Définition des matériaux utilisés.* — Nous avons employé un ciment « Portland aux cendres volantes » à haute résistance C. P. A. C. 210-315 (ciment artificiel additionné de cendres volantes dans la proportion de 10 à 20 %). L'agrégat de base dans lequel nous avons opéré des substitutions est un granite du Sidobre : granite classique de type grenu essentiellement constitué de quartz (33 %), feldspath potassique (15 %), plagioclase (41 %) et mica biotite (11 %). Ces minéraux ne présentent actuellement pas d'altération notable sauf peut-être certains plagioclases sur lesquels on observe quelques transformations qui ont donné lieu à formation de séricite. Le laitier granulé vitreux que nous avons utilisé provient d'un haut fourneau de fonte Thomas d'allure de marche normale. Nous l'avons décrit dans une Note précédente ([3]).

2. *Courbe granulométrique. Substitution.* — Dans les deux courbes granulométriques ci-jointes (*fig.* 1) nous avons remplacé différentes fractions du sable artificiel de granite par un même volume solide de laitier vitreux de même granulométrie. Nous avons réalisé ainsi huit substitutions différentes : quatre avec farines, quatre sans farine (*fig.* 1 *bis*).

3. *Conduite des essais.* — Pour une même substitution nous avons réalisé cinq mortiers dont la valeur du rapport pondéral ciment/eau (*c/e*) était égale à 1,8, 1,7, 1,6, 1,5 et 1,4. La valeur de la résistance à la traction correspondant à chaque mortier a été calculée en faisant la moyenne arithmétique des charges de rupture à la flexion composée de trois éprouvettes prismatiques (4 × 4 × 16 cm).

4. *Ruptures à court terme* (14 jours) (*fig.* 2). — Nous constatons que :

1° La substitution S_1 (*fig.* 1 *bis*) conduit, pour une même valeur du *c/e*, à des gains de résistance de l'ordre de 10 % par rapport au mortier témoin S_0 qui ne contient que du sable de granite.

2° La substitution S_2 est sensiblement équivalente à S_0.

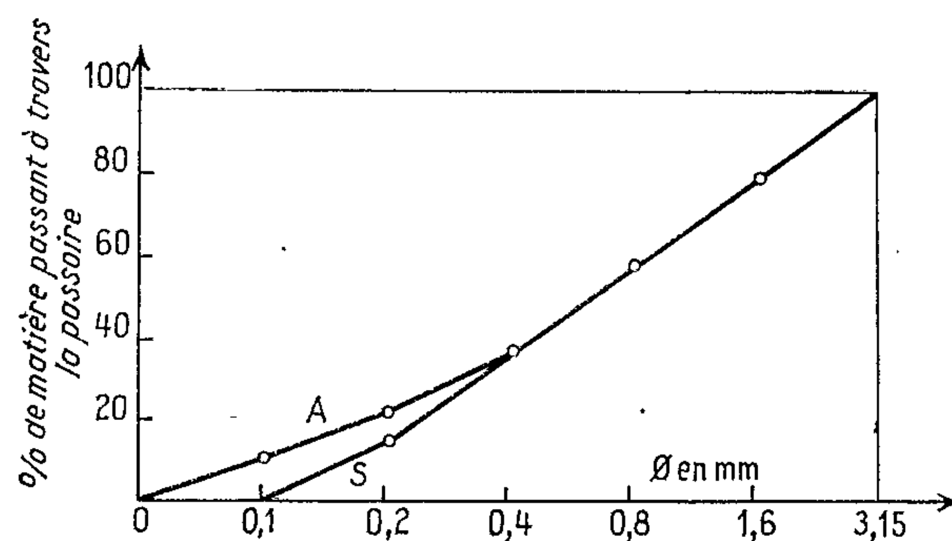


Fig. 1. — Courbes granulométriques : A, avec farines; S, sans farine.

3° Les substitutions S_4, S_8 (*fig.* 1 *bis*) provoquent des chutes de résistance d'autant plus grandes que la substitution a été poussée plus loin (jusqu'à 20 % de chute pour S_8). Les résultats obtenus sur les mortiers sans farine confirment parfaitement ce phénomène (*fig.* 2 *bis*).

Nous avons montré dans une Note précédente ([3]) que le sable de laitier vitreux de fonte Thomas provenant d'un haut fourneau d'allure de marche

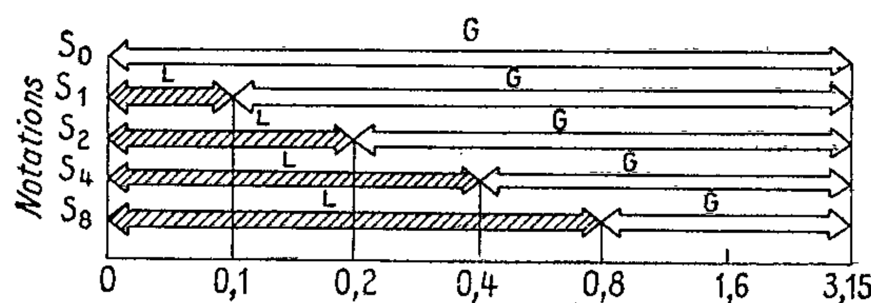


Fig. 1 *bis*. — Principe des substitutions avec farine : L, laitier vitreux; G, granite.

normale était essentiellement constitué de trois sortes de grains se différenciant par les proportions de cristallite de mélilite qu'ils contiennent :

— des grains noirs, très durs et cohérents, riches en cristallite.

— des grains jaunes, très friables, pratiquement exempts de cristallite.

— des grains gris, de cohésion et de structure intermédiaires.

Lors du broyage du sable de laitier granulé, la phase la plus vitreuse fournit la majeure partie des farines, tandis que celle qui est la plus riche en germes cristallins se concentre dans les sables grossiers. Ces farines de laitier auront donc une réactivité chimique superficielle beaucoup plus grande que les sables grossiers : l'énergie de surface d'un verre étant plus grande que celle des cristaux de même composition. Ceci pourrait expliquer les améliorations très nettes de résistance à la traction enregistrées pour la substitution S_1. Quant aux chutes de résistance enregistrées sur les substi-

tutions S_4 et S_8, elles semblent liées à un défaut d'adhérence. A court terme, les sables grossiers de laitier, dont la surface est particulièrement lisse, adhèrent mécaniquement moins bien que les grains de granite correspondant aux particules très finement cristallisées de ciment hydraté. Cette moins bonne adhérence détruit même l'action bénéfique des farines qui entrent en jeu dans les substitutions S_4 et S_8. Afin de confirmer l'influence des différences structurales du laitier de chaque classe granulométrique nous avons broyé une certaine quantité de grains appartenant aux classes 0,2-0,4 et 0,8-3,15 mm. Nous en avons fait des farines ayant approximativement la même surface spécifique (0,2 m²/g Blaine) que celles qui provenaient d'un premier broyage global du laitier. Nous avons pu ainsi comparer les résistances à la traction de deux nouveaux mortiers substitués S_1 avec celles obtenues précédemment.

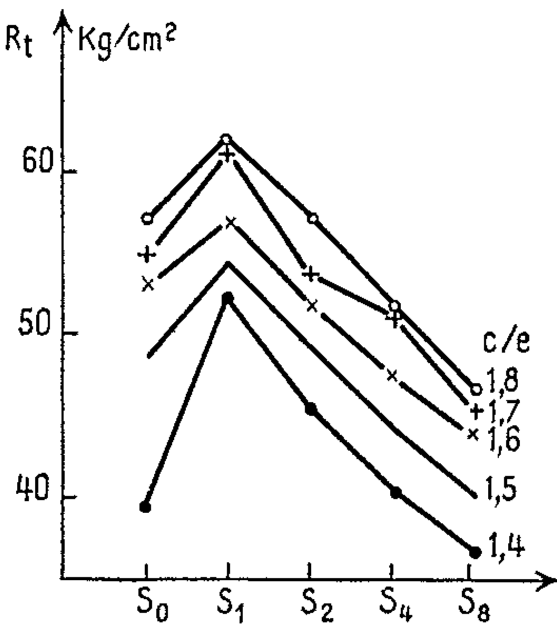


Fig. 2.

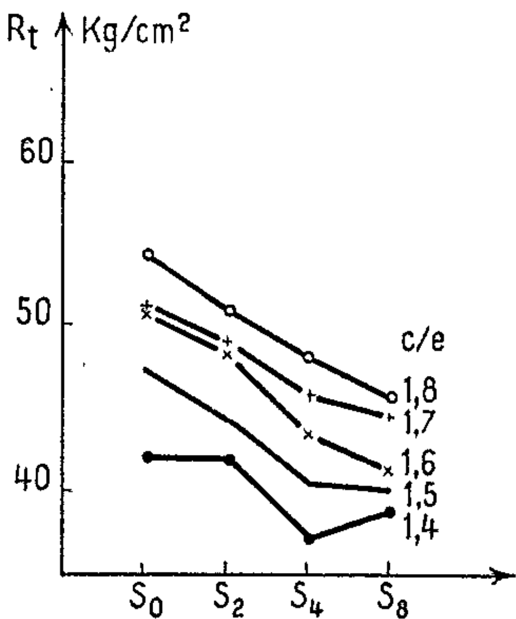


Fig. 2 *bis*.

Fig. 2. — Résistances à la traction des mortiers avec farines.
Fig. 2 *bis*. — Résistances à la traction de mortiers sans farine.

Le tableau obtenu montre bien que les chutes de résistance à la traction sont d'autant plus sensibles que la farine utilisée provient d'une fraction granulométrique plus grossière, c'est-à-dire d'une phase plus riche en éléments cristallisés.

$\frac{c}{e}$.	Mortier. A.	B.	C.
1,8	61,7	56,2	49,5
1,7	60,9	54	47,3
1,6	56,6	50,8	47
1,5	54	48,8	44,2
1,4	51,8	41,4	40,6

A, farines provenant du broyage global du laitier;
B, farines provenant du broyage de la fraction granulométrique 0,2-0,4.
C, farines provenant du broyage de la fraction granulométrique 0,8-3,15.

Conclusion. — Les parties fines des sables jouent un rôle très important sur les propriétés pratiques des mortiers et bétons. Dans le cas des sables de laitier vitreux, seule la substitution portant sur des farines (éléments

de diamètre inférieur à 0,1 mm) conduit, à court terme, à de sensibles améliorations de la résistance à la traction des mortiers. Les substitutions portant sur des éléments plus grossiers provoquent, au contraire, des chutes de résistance d'autant plus grandes qu'elles concernent des grains de plus fort diamètre. Ce phénomène semble lié à l'hétérogénéité structurale des sables de laitier qui doit conditionner deux types d'adhérence distincts entre les grains de laitier et la pâte de ciment hydraté : une excellente adhérence consécutive, vraisemblablement, à des réactions chimiques superficielles pour ce qui est des farines essentiellement vitreuses, une médiocre adhérence mécanique pour ce qui est des plus gros grains relativement cristallisés.

(*) Séance du 1er février 1965.

(1) J. Farran, *Publ. tech. C.E.R.I.L.H.*, n° 78, p. 77.

(2) J. Farran et J. C. Maso, *Publ. tech. C.E.R.I.L.H.*, n° 156, p. 1 à 8.

(3) P. C. Aïtcin et J. C. Maso, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1205.

(*Laboratoire de Minéralogie*
de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur l'existence de laves de nature spilitique dans les formations triasiques du Sahara.* Note (*) de Mlles **Nicole Morre** et **Nicole Vuillemenot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Deux sondages effectués par la S. N. Repal au Sahara ont permis de découvrir l'existence de roches volcaniques intercalées dans les sédiments de la base du Trias.

Le premier de ces sondages est situé à Hassi-Amrane ($x = 867,339$; $y = 264,972$) à 60 km environ à l'Est — Sud-Est de Touggourt; la formation éruptive a été rencontrée à une profondeur comprise entre 3 897 et 3 943 m. Elle surmonte des argiles anhydritiques et est recouverte par un complexe argilo-gréseux.

Le second forage a été exécuté à Feidjet el Mouley ($x = 879,845$; $y = 51,550$) à 170 km au Sud-Est d'Ouargla; les laves ont été traversées de 3161 à 3 210 m entre un mur de grès rouges argilo-micacés et un toit d'argiles feuilletées plus ou moins salifères et à quartz bipyramidés ([1]).

Nous étudierons successivement dans cette Note les roches volcaniques de ces deux sondages, sur des échantillons qui nous ont été confiés en 1963 par le Service de la Conservation des gisements.

1. *Sondage de Hassi-Amrane.* — Il s'agit d'une roche de teinte gris verdâtre dans laquelle à l'œil nu on peut distinguer, assez irrégulièrement répartis, quelques phénocristaux brun rougeâtre et des vacuoles de 4 à 5 mm de diamètre en moyenne.

La structure intersertale est liée à la disposition de baguettes allongées de feldspaths représentant 30 à 40 % du volume de l'ensemble; il s'agit essentiellement d'albite An_8 ($2Vz = 78°$), moins fréquemment d'orthose ($2Vx = 60°$), l'une et l'autre de cristallisation primaire. Ces feldspaths sont souvent partiellement envahis par de la chlorite. Les phénocristaux (15 %) ont les formes d'anciens péridots ou d'anciens pyroxènes entièrement pseudomorphosés, soit en iddingsite, soit en un mélange de chlorite, de calcédoine et de calcite en proportions variables. Les contours, les clivages et les cassures des minéraux primitifs sont soulignés par un liséré d'oxydes de fer.

La mésostase, réduite (15 %), est faite d'un mélange de penninè, de calcite fibreuse et d'un peu de clacédoine secondaire. Les préparations montrent en outre des plages d'oligiste, altérée en goethite, et d'ilménite, plus ou moins modifiée en leucoxène. L'importance de ces minéraux opaques est extrêmement variable (5 à 15 % suivant les plaques).

Les vacuoles sont remplies de minéraux secondaires : calcite, dolomite, calcédoine, quartz et chlorite. Plus rarement on peut y trouver du gypse et de l'anhydrite. Ils proviennent vraisemblablement d'une recristallisation secondaire en liaison avec les sédiments salins qui environnent les laves.

Cette roche présente tous les caractères minéralogiques d'un spilite typique.

2. *Sondage de Feidjet el Mouley.* — L'aspect extérieur de la roche est le même que celui du spilite d'Hassi-Amrane. Il en est de même pour la structure. La différence fondamentale dans la composition minéralogique réside dans la nature des feldspaths : ici l'orthose ($2Vx = 60°$) correspond à environ 65 % d'entre eux, l'albite An_5 ($2Vz = 80°$) étant nettement moins abondante. Il faut ajouter qu'à certains niveaux la structure intersertale passe à une structure microlithique.

Cette roche est donc un spilite orthoso-albitique.

Deux analyses chimiques ont été effectuées (Mlle Moreau, Besançon, 1964) :

1, Hassi-Amrane; 2, Feidjet el Mouley.

	Poids des oxydes.			Cations %.	
	1.	2.		1.	2.
SiO_2	40,30	41,50	Si	39,48	41,49
Al_2O_3	18,00	21,00	Al	20,75	24,70
Fe_2O_3	10,84	7,85	Fe^{+++}	7,96	5,89
FeO	1,55	0,78	Fe^{++}	1,26	0,65
MgO	13,00	9,95	Mg	19,11	14,92
CaO	1,38	1,46	Ca	1,45	1,56
Na_2O	3,80	1,35	Na	7,20	2,61
K_2O	0,88	4,55	K	1,10	5,81
P_2O_5	0,40	0,82	P	0,33	0,70
TiO_2	1,90	2,23	Ti	1,32	1,67
H_2O^+	5,80	6,15			
H_2O^-	1,77	2,87			
CO_2	1,20	0,10			

Ces analyses mettent en évidence les caractères chimiques qu'on trouve classiquement dans les spilites :

— pauvreté en SiO_2 et CaO d'une part;

— richesse en éléments alcalins et en H_2O^+ d'autre part.

Il paraît intéressant de souligner l'étroite parenté de constitution minéralogique et de composition chimique avec les roches volcaniques récemment décrites dans les Alpes [2], dans les Pyrénées [3] et dans la chaîne du Djurjura [4], ce qui montre l'extension considérable à cette époque d'un volcanisme spilitique.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) Les renseignements d'ordre stratigraphique et lithologique ont été donnés par le Bureau géologique du Service de la Conservation des gisements.

(2) R. Michel, L. Moret et J. L. Tane, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 184.

(3) N. Morre et J. Thiebaut, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 4, 1962, p. 539-546.

(4) N. Morre, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 984-985.

(*Laboratoire de Pétrographie et Minéralogie,*
Faculté des Sciences,
place Leclerc, Besançon, Doubs.)

STRATIGRAPHIE. — *Les donnes apportées par la microfaune à la stratigraphie du Crétace basal Jurassien.* Note (*) de M. **Henri J. Oertli**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude de la microfaune du « Calcaire roux » exclut un âge autre que Valanginien; les Ammonites à affinité hauterivienne, récoltées dans le « Valanginien » près de Bienne, pourraient provenir de poches hauteriviennes, souvent méconnaissables.

Dans une Note précédente ([1]), à la suite d'une révision d'Ammonites, J. Sornay et S. Guillaume admettent un âge hauterivien ou plus récent pour les « Calcaires roux » (considérés jusqu'ici comme appartenant au Valanginien supérieur) de la région de Bienne. En résumé, ce nouvel examen des Ammonites valanginiennes du Jura semble prouver un âge valanginien pour les « Limonites » de Nozeroy et Sainte-Croix, mais un âge hauterivien pour la même formation dans la région de Twann et Vingelz, sur le lac de Bienne (d'après la révision des Ammonites décrites par Baumberger). De ces observations résulte logiquement la conclusion que le « Calcaire roux » ou « Limonite » du Jura serait un dépôt hétérochrone.

Nous avons eu l'occasion, ces dernières années, d'étudier de plus près la stratigraphie et la micropaléontologie, en particulier les Ostracodes, du Crétacé basal du Jura suisse. Sans vouloir énumérer ici tous les détails (donnés dans une Note en préparation), il nous semble utile d'avancer quelques observations qui ne s'accordent pas avec les conclusions de J. Sornay et S. Guillaume.

1. Dans le Jura central, nous considérons comme dépôts d'âge valanginien les formations comprises entre le « Purbeckien » et les Marnes bleues de l'Hauterivien (suivant en cela la définition de Desor, 1853), avec, de haut en bas, les formations suivantes :

Valanginien supérieur :

e. p. Marnes à Bryozoaires (peuvent faire défaut);
Couche de Villers (d'extension géographique réduite);
Calcaire roux (Limonite);
Marnes d'Arzier.

Valaginien inférieur :

Marbre bâtard;
Calcaires et marnes pseudo-oolithiques.

2. Le « Purbeckien » est constitué essentiellement par un faciès lagunolacustre qui représente la partie inférieure du Berriasien.

3. La partie supérieure du Berriasien (du Sud-Est de la France) peut être parallélisée avec la majeure partie du Valanginien inférieur du Jura. La limite Berriasien-Valanginien du Sud-Est se placerait dans la partie

supérieure du Marbre bâtard du Jura central (conclusions par comparaison des faunes d'Ostracodes) ([2]).

4. Le « Calcaire roux », bien qu'en général peu favorable à l'extraction de microorganismes, nous a livré partout (notamment dans la région du Landeron, à l'extrémité occidentale du lac de Bienne, et dans la région de Valangin) les mêmes espèces, qui sont en partie celles des Marnes d'Arzier (niveau toujours très riche), en partie celles de la partie inférieure des Marnes à Bryozoaires (des gorges de l'Areuse, du lac de Bienne, de la région de Sainte-Croix). Jamais, nous n'avons observé le moindre indice d'une association hauterivienne (qui diffère presque à 100 % de celle du Valanginien).

Le « Calcaire roux » est surmonté, dans le Jura neuchâtelois (plus exactement entre Neuchâtel, Villers-le-Lac et Morteau), de la Couche de Villers; elle contient, aussi et encore, une microfaune typique du Valanginien terminal, et des Brachiopodes et Échinides restreints au Valanginien.

5. La partie inférieure des Marnes à Bryozoaires peut être considérée comme Valanginien terminal (renfermant entre autres espèces *Protocythere pustulata*), tandis que la partie supérieure livre une riche faune hauterivienne (avec notamment *Protocythere triplicata* s. str.).

6. Le Valanginien du Jura central, et en particulier celui du lac de Bienne, est affecté par de nombreux « entonnoirs » irréguliers, remplis de sédiments d'âge hauterivien inférieur (avec souvent de riches faunes d'Ostracodes). Si, sur le terrain, ces entonnoirs sont en général reconnaissables comme tels, de par leur sédiment verdâtre, il n'en est pas toujours ainsi : nous avons eu plusieurs fois des « surprises » de ce genre, en analysant des échantillons recueillis par M. Haefeli ([3]).

7. *En conclusion*, la microfaune apporte au stratigraphe une succession cohérente qui permet de suivre les différents ensembles du Valanginien, le passage à l'Hauterivien et l'Hauterivien inférieur. Elle fournit donc une aide précieuse pour la distinction entre terrains autochtones et matériaux allochtones.

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4303.

([2]) Ceci soulève la question — à résoudre — de la validité de l'étage Berriasien ou, du moins, de sa limite supérieure. Si l'on juge l'existence de cet étage comme justifiée, il devrait être « amputé » de sa partie supérieure qui, comme nous venons de le dire, est l'équivalent de la majeure partie du Valanginien inférieur de la région type de cet étage.

([3]) *Sur la stratigraphie du passage Jurassique-Crétacé entre Bienne et Twann* (*Thèse*, Berne) (sous presse).

(*Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine,
Centre de Recherches, chemin Micoulau, Pau, Basses-Pyrénées.*)

STRATIGRAPHIE. — *Découverte de niveaux à Characées à la base des marnes séquaniennes du faisceau bisontin.* Note (*) de MM. **Jacques Bulle, Jacques Martin** et **Michel Rollet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours des levés détaillés que nous avons entrepris dans la région de Besançon, nous avons découvert, à la base des marnes séquaniennes, un niveau de calcaires et de calcaires marneux très riches en débris de Characées. Les endroits où ces niveaux ont été rencontrés sont (Besançon nos 7-8, 1/25 000) :

1° Les Maisons Mal Tournées ($x = 876,175$, $y = 250,250$);

2° Sous « l'Écaille du Bois de Peu » ($x = 878,175$, $y = 251,850$);

3° La Vèze ($x = 882,700$, $y = 252,900$);

4° Coupe de la Citadelle, à Besançon ($x = 879,800$, $y = 253,600$).

Dans les trois premiers cas, si ces niveaux sont très riches et facilement identifiables, leur position tectonique nous a longtemps interdit toute conclusion d'ordre stratigraphique. En effet, aux Maisons Mal Tournées, le banc calcaire renfermant les Characées est directement en contact avec une zone faillée et il est mylonitisé, ce qui rend impossible la réalisation d'une coupe stratigraphique précise. Sous « l'Écaille du Bois de Peu », le niveau en question est beaucoup plus développé. Il s'agit ici d'un calcaire tantôt à pâte fine, tantôt marneux, situé si près de la surface de chevauchement que les niveaux marneux du Séquanien qui l'entourent ont été laminés et il est donc délicat de les situer dans une coupe continue. Enfin, à la Vèze, l'affleurement se trouve à peu de distance de la faille de bordure Nord du Marais de Saône, de plus, il est très masqué par la végétation.

Dans le but de préciser la position stratigraphique exacte de ces niveaux, nous avons effectué plusieurs coupes très détaillées à Besançon dans la série bien connue de la Citadelle (base du Séquanien). Nous y avons trouvé des niveaux de calcaire marneux et de conglomérats (conglomérats signalés par A. Bonte, en 1944), contenant des fragments de tiges et des fructifications de Characées. Précisons dès à présent que les éléments des conglomérats rencontrés sont dans leur majorité des galets résultant d'un remaniement « sur place » d'éléments non encore lapidifiés puisqu'on y rencontre un grand nombre de « galets mous » et impressionnés.

A. Grambast [1] à qui nous avons confié ces Characées pour détermination nous a déjà confirmé leur appartenance à des formes du Jurassique supérieur. Il sera intéressant de les comparer aux Characées contenues dans le Kimméridgien [[2], [3], [4]] et le Portlandien-Purbeckien du Jura.

La présence de Characées à ce niveau du Séquanien pose le problème de leur signification paléogéographique. En effet, il ne peut s'agir de débris de Charaphytes flottés, ne serait-ce qu'en raison de la grande abondance de tiges incrustées, bien conservées. De plus, la faune qui accompagne

ces Characées, constituée en majeure partie par des Ostracodes à test fin et par des Miliolidés de très petite taille ([5]), tend à prouver que les formations qui les contiennent se sont déposées en milieu lacustre ou lagunaire; on n'y retrouve en particulier aucun des éléments de la microfaune habituelle du Séquanien marin (Pseudocyclammines) ([6]). Enfin, nous avons mis en évidence dans ces calcaires la présence de gypse microcristallin.

En conclusion, nous pensons qu'il s'agit du témoignage d'un nouvel et plus ancien épisode lacustre ou saumâtre affectant la région du Faisceau bisontin. La sédimentation marine du Séquanien a été marquée par une brève interruption due certainement à une remontée du fond marin, remontée antérieure à celle qu'on connaît plus au Sud dans le Kimméridgien du Faisceau salinois [([2]), ([3]), ([4])].

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) Faculté des Sciences, Montpellier.

([2]) M. MATTAUER, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 3, 1958, p. 47.

([3]) M. MATTAUER et M. ROLLET, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 1, 1959, p. 21.

([4]) S. GUILLAUME, A. GUILLAUME et M. MATTAUER, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 57, n° 261, p. 75-86.

([5]) P. DONZE, *Les couches de passage du Jurassique au Crétacé dans le Jura français et sur le pourtour de la « fosse vocontienne »* (*Thèse Sciences*, Lyon, 1958, 221 pages).

([6]) J. BULLE et M. ROLLET, *Bull. Soc. Hist. Nat. Doubs*, n° 62, 1959, fasc. 3, p. 75-83.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, place Leclerc, Besançon, Doubs.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Oolithes ferrugineuses en voie de formation au large du Cap Lopez (Gabon).* Note (*) de M. **Pierre Giresse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'analyse sédimentologique d'une série d'échantillons dragués par la Société des Pétroles d'Afrique Équatoriale sur le fond sous-marin, en face des bouches de l'Ogooué et au large du Cap Lopez, a permis la découverte de plusieurs gisements de granules ferrugineux à structure oolithique plus ou moins prononcée.

1. *Zone de la baie du Cap Lopez.* — Dans cette anse abritée et peu profonde où arrivent les eaux douces ou saumâtres du delta interne de l'Ogooué, la vie biologique est assez active. Les dépôts de surface sont particulièrement riches en pelotes fécales qui ont presque toutes une forme ovoïde caractéristique; elles sont blanches ou grisâtres et généralement assez friables.

En plusieurs stations situées à environ 30 m de profondeur, ces mêmes pelotes sont entièrement limonitisées et présentent souvent une ou deux pellicules concentriques qui se détachent du noyau central sous une pression assez faible (*fig.* 1). Parfois cette structure oolithique se limite juste à une différenciation du cortex qui apparaît plus foncé et plus dur que le noyau (*fig.* 1), il s'agit alors d'un cas assez voisin de celui des « pseudo-oolithes » de Côte-d'Ivoire décrites récemment par Leneuf [1].

Le calibrage de ces oolithes est excellent : entre 400 et 600 μ.

Le sédiment qui les renferme est une vase gris brun dont elles ne constituent qu'une fraction assez faible, 5 %, contre 30 % de carbonates, 22 % de silts compris entre 160 et 50 μ et 63 % de particules inférieures à 50 μ.

L'examen de plusieurs sables de plage de la baie a permis de constater l'absence totale de ces granules ferrugineux et même de toutes pelotes fécales. Contrairement aux dépôts littoraux de la Côte-d'Ivoire, il apparaît dans cette zone qu'aucun mécanisme de rabattement du matériel marin sur la plage ne se produit, ainsi que le démontre par ailleurs l'analyse minéralogique des sables.

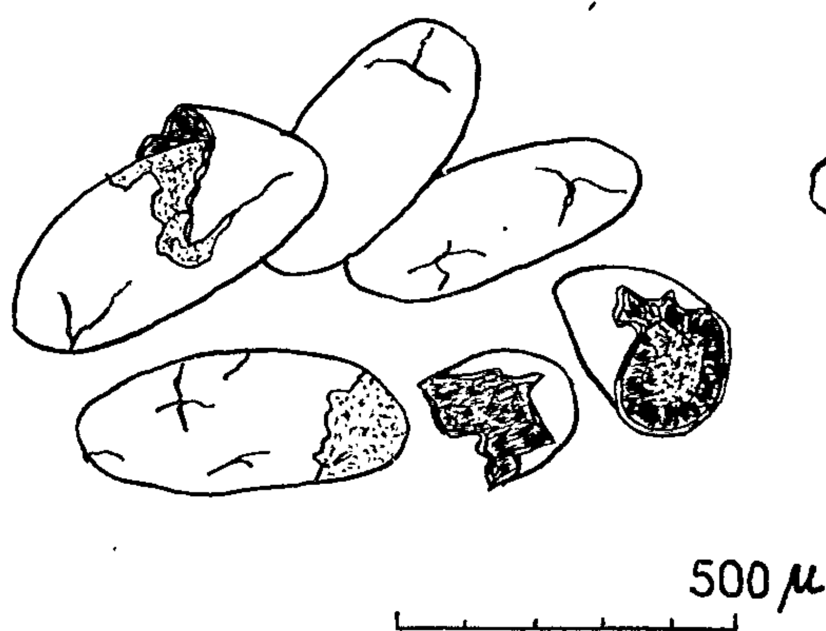
2. *Plateau continental à l'Ouest du Cap Lopez.* — En bordure de la côte basse et lagunaire du Cap Lopez s'étend un plateau continental assez large, à très faible pente, qui se termine brutalement par un talus entaillé de nombreux canyons [2]. Sur cette plate-forme et à une profondeur d'environ 30 m, comme dans la baie, certains dépôts renferment des grains à structure oolithique. Ici, les formes et les tailles s'avèrent beaucoup plus variées que dans la première zone; les formes ovoïdes existent encore, mais on trouve aussi des sphères, des bâtonnets ou encore des grains aplatis. Surtout, les pellicules concentriques sont plus nettes et plus

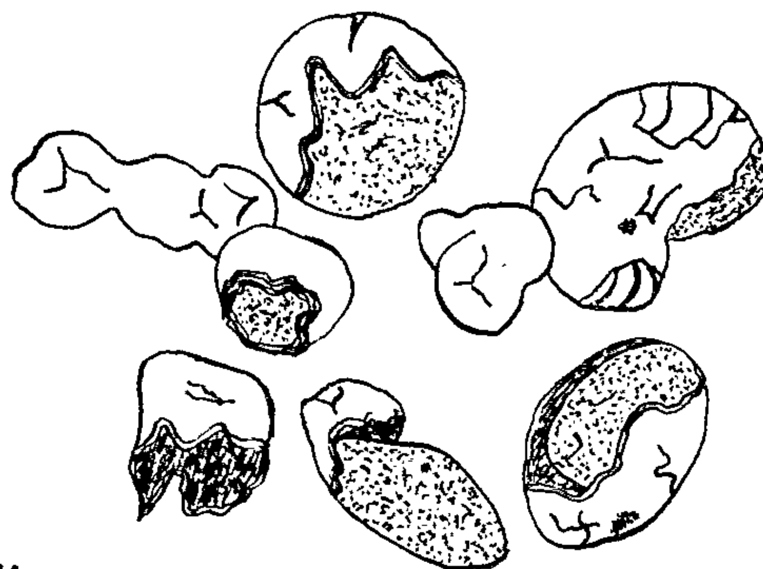
nombreuses (parfois trois) et le noyau central peut être logé librement dans la cavité comme une amande dans sa coque (*fig.* 2).

Le sédiment qui les accompagne est ici assez différent de celui de la baie puisqu'il s'agit d'un sable dont les dimensions moyennes sont les suivantes 5 % > 500 μ, 67 % compris entre 500 et 160 μ et 28 % entre 160 et 50 μ; il ne contient que 6 % de carbonates. Les oolithes n'y représentent qu'une fraction infime et l'on peut penser que leur lieu de formation est différent, bien que sans doute très voisin de celui de leur gisement.

Certaines oolithes ont pris naissance à partir de moules de foraminifères ou de petits gastéropodes; d'autres encore sont fusionnées entre elles.

La diversité des formes observées peut être liée à une plus grande variété des espèces animales du milieu, mais aussi à la constitution de ces oolithes à partir de noyaux inorganiques, comme des boulettes de boue limonitisées ou encore glauconieuses. En effet, des dragages un peu plus profonds (40 m) révèlent, outre une raréfaction rapide des oolithes, certains individus





500 μ

Fig. 1. Fig. 2.

à noyaux encore légèrement verdâtres et aussi quelques grains de glauconie vert sombre superficiellement épigénisés par la limonite.

Il apparaît donc qu'il existe une véritable *zonation* des conditions chimiques sur cette plate-forme. Ainsi, vers 50 m, les oolithes ferrugineuses ont totalement disparu et font place à des grains de glauconie très souvent ovoïdes et dont le processus génétique appellera une analyse spéciale.

L'examen en lumière réfléchie des pellicules corticales n'a pas permis jusqu'ici d'y mettre nettement en évidence une structure bactérienne, ni des traces de girvanelles du type de celles décrites par L. Dangeard [3].

Leur densité est variable selon leur teneur en fer et ainsi le tiers d'entre elles environ descend dans le bromoforme ($d = 2{,}89$).

L'examen röntgénographique [4] par le rayonnement K_α du cobalt a montré la faible cristallinité des composants, mais a révélé cependant la présence certaine de *goethite* accompagnée d'une fraction plus faible de *quartz* et de *kaolinite*. Ces deux derniers minéraux étant plus abondants dans les pelotes de boue blanche à partir desquelles les oolithes se constituent.

L'analyse chimique (4) a été rendue délicate par la faible quantité de matériel disponible. Les résultats obtenus présentent donc une incertitude; c'est pourquoi nous n'avons pas tenu compte des décimales des pourcentages obtenus :

SiO_2	24 %
$FeO + Fe_2O_3$	40
Al_2O_3	6
MgO	11
K_2O	2
CaO	Néant
H_2O	17 %

Conclusions. — 1° La faiblesse des courants et la présence de pelotes fécales de vase non transformée à côté d'oolithes ferrugineuses et de stades plus ou moins avancés d'épigénisation par la limonite des divers grains permet de nier leur origine détritique. Ces structures sont sur le lieu de leur formation ou au voisinage immédiat de celui-ci, c'est-à-dire vers 30 m de fond dans les deux zones.

2° La situation géographique du gisement semblerait en contradiction avec celles des dépôts à oolithes des mers anciennes qui, d'après Strakhov (5), étaient éloignées en règle générale des formations deltaïques. Cependant si les grandes artères fluviales du passé n'ont sans doute pas joué de rôle dans la formation des minerais, il en est de même ici puisque les déversements détritiques de l'Ogooué dans l'Atlantique sont assez négligeables, la décharge s'opérant surtout dans le vaste delta interne du fleuve.

3° L'origine du fer doit être cherchée dans le lessivage intense qui a dû affecter ces côtes équatoriales pendant le Tertiaire terminal et qui se poursuit aujourd'hui. Il se traduit par la décoloration des sables de plage qui prennent une teinte « blanc neige » qui les caractérise. Cette action de ruissellement des eaux acides a lieu actuellement sur le continent où les cuvettes sableuses des savanes sont transformées en « lességués » (6).

4° Ainsi une préparation pédogénétique a précédé la constitution de ces oolithes; on peut penser qu'un phénomène identique a pu se dérouler sur les terres émergées de la fin du Cambrien normand (7) qui n'ont été que progressivement envahies par la transgression ordovicienne. Dans les deux cas, on trouve un contraste spectaculaire entre les dépôts littoraux colorés par l'oxyde de fer et les sables blancs de la ligne de plage.

(*) Séance du 15 février 1965.
(1) N. LENEUF, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, fasc. 5, 1962, p. 145.
(2) J. BOURGOIN, D. REYRE, P. MAGLOIRE et M. KRICHEWSKY, *Cah. océanogr.*, 15, n° 6, 1963, p. 372.
(3) L. DANGEARD, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1616 et 190, 1930, p. 66.
(4) C'est à Mme Walter-Lévy que nous devons l'analyse röntgénographique et à Mme Chauvenet l'analyse chimique de ces oolithes.
(5) N. STRAKHOV, *Trudy Inst. Géol. Nauk*, sér. géol., U. R. S. S., n° 22, 1947, 265 pages, 162 figures, 27 tableaux.
(6) V. BABET, *Bull. Serv. mines du Gouvernement Général de l'A. E. F.*, n° 3, 1947, p. 59.
(7) L. DANGEARD, M. RIOULT et F. DORÉ, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2131.

(*Centre de Géologie marine de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Dynamique de la sédimentation dans l'estuaire du Blavet.* Note (*) de M. **Alain Grovel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les résultats préliminaires de l'étude dynamique de la sédimentation dans l'estuaire du Blavet permettent déjà d'établir d'importantes corrélations avec d'autres études faites sur les estuaires de petits cours d'eau de Bretagne.

Dans le cadre d'une collaboration entre le Service Maritime des Ponts et Chaussées du Morbihan (Ingénieur d'Arrondissement Savel) et le laboratoire de Géologie marine de la Faculté des Sciences de Nantes (Professeur Ottmann), une étude sur l'estuaire du Blavet a été entreprise à partir de juin 1964. Elle avait un double but :

a. définir les caractéristiques essentielles de cet estuaire;

b. utiliser les données acquises pour établir un programme d'étude plus complet et poursuivre des recherches ultérieures.

L'ignorance complète des conditions de propagation de la marée dans l'estuaire a entraîné une gêne importante dans le choix de l'emplacement des postes d'observation, qui ont dû être placés très arbitrairement.

Les observations de base ont été faites en trois postes fixes pendant une marée complète dans les conditions suivantes :

Lieu.	(km) Distance à Lorient. Aval.	Amont.	Coefficients de marée.
Poste 2	–	–	72-69
» 1	3,2	–	71-65
» 3	–	4,8	59-57

Ces postes étaient placés autant que possible dans le chenal navigable.

Les vitesses de courant ont été déterminées au moulinet, les salinités du poste 2 par un pont électrique.

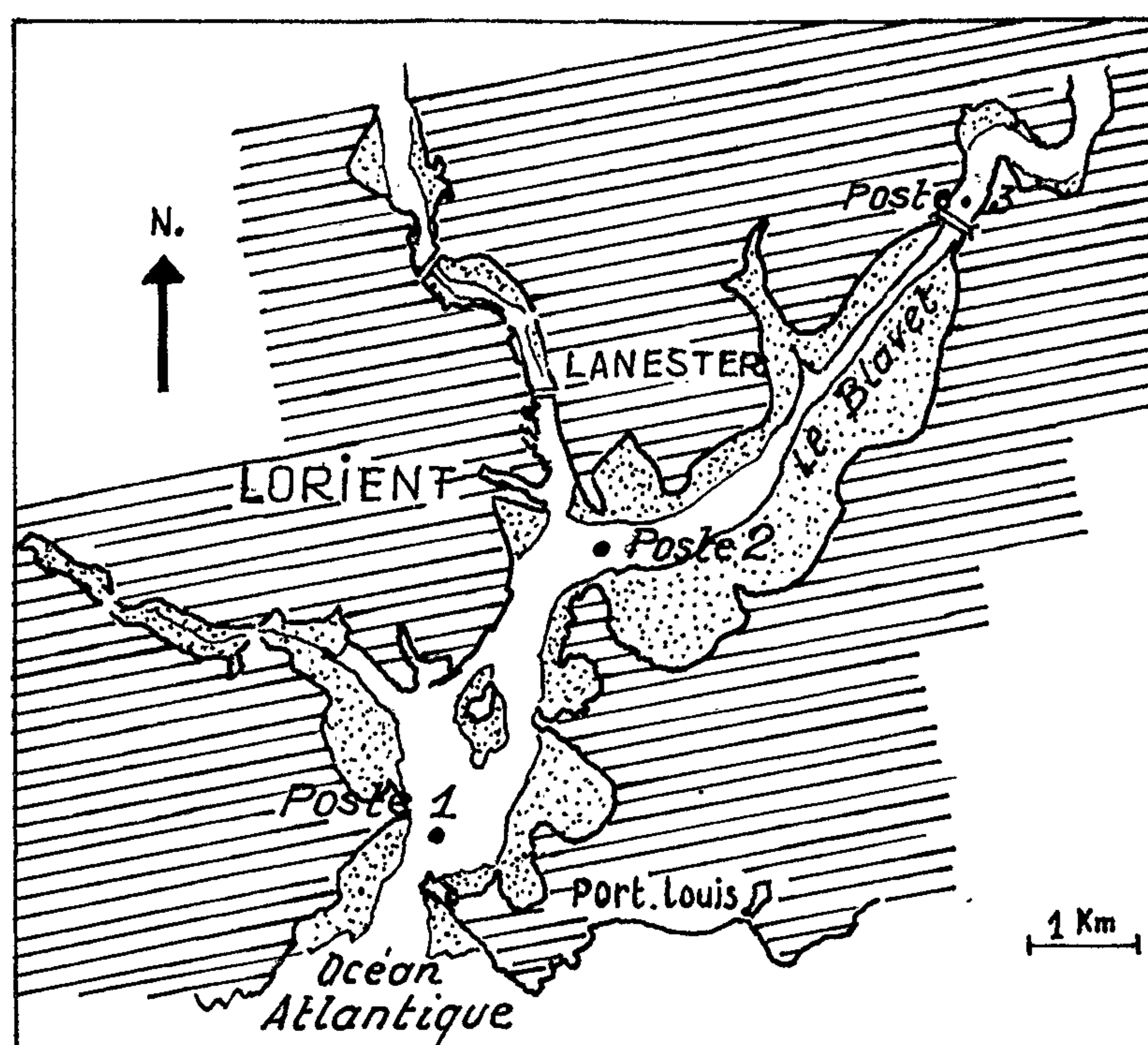
Quatre-vingt-deux prélèvements d'eau ont été réalisés à la bouteille horizontale Ottmann ([1]) pour permettre le dosage des salinités des postes 1 et 3 et l'évaluation de la teneur en suspension pour les trois postes. La méthode qui a été choisie pour cette évaluation utilise un absorptiomètre Hilger à cuves de 200 mm. La correspondance pondérale de la transmission optique est celle calculée sur les eaux de la Loire (L. Berthois et M. Sainclivier).

Les coefficients de marée voisins, en première approximation, ont permis de représenter les résultats sur six profils longitudinaux instantanés sur lesquels ont été figurées les vitesses de courant, la salinité et la turbidité. Les courbes d'égales valeurs ont été construites par interpolation.

1° Malgré son faible débit en amont du poste 2 le Blavet se comporte comme un grand fleuve vis-à-vis de la marée; ainsi :

a. les isohalines tendent à s'incliner sur l'horizontale en jusant, marquant l'écoulement superficiel des eaux fluviales;

b. elles conservent la même structure générale après l'étale de basse mer, grâce à la poussée préférentielle du flot sur les masses profondes.



2° Il se forme de part et d'autre du poste 3 une lentille d'eau profonde de salinité et de turbidité élevées, pratiquement immobile ou animée de mouvements inférieurs à la sensibilité du moulinet :

a. cette lentille d'eau salée diminue d'épaisseur au cours du jusant, mais sans jamais disparaître avant la basse mer; au flot elle tend à remonter légèrement vers l'amont;

b. une turbidité importante s'y maintient malgré un fort gradient de vitesses entre la surface et le fond;

c. la teneur en suspension y croît en raison inverse de la salinité; ainsi le maximum de l'une correspond-il au minimum de l'autre.

3° La lentille continue à s'enrichir en matières solides et à s'appauvrir en sels dissous bien après la basse mer, qui limite au contraire cette évolution pour les eaux superficielles.

4° La lentille se trouve géographiquement située à la hauteur de la première vasière vers l'aval, qui est la plus importante.

5° Les teneurs en suspension du poste 2 sont toujours faibles (moyenne : 0,005 g/l) et celles du poste 1 insignifiantes, aussi bien en flot qu'en jusant (moyenne : 0,001 à 0,002 g/l).

Ainsi les sédiments en suspension, inexistants en aval d'une certaine lentille, sont-ils bien présents en amont, et c'est l'inertie de cette masse d'eau qui semble le facteur de décantation dominant.

Par contre, les apports solides des eaux océaniques paraissent très faibles.

Pour conclure, cette lentille est analogue à celles qu'a décrites L. Berthois (1958-1960) ([3]), dans la Loire d'abord, où elle est située près de l'embouchure, puis dans de nombreux fleuves côtiers comme l'Ic, la Rance, le Trieux, etc. où, comme ici, on ne la trouve que très en amont.

L. Berthois emploie pour ces derniers l'expression d' « estuaires à zone d'équilibre interne » et c'est ainsi qu'on peut définir celui du Blavet.

Ces premiers résultats posent de nouveaux problèmes en particulier sur la stratification des eaux et le dépôt des sédiments fins.

Ils seront étudiés au cours de prochaines campagnes.

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) L. Berthois et M. Sainclivier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 621.

([2]) L. Berthois, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 947; *Dynamique de la sédimentation estuarienne* (*Symposium. Ass. Inst. Hydrol. Sc.*, Helsinki, 1960; *Comm. des eaux de surface*, 1961, p. 420-425).

([3]) F. Ottmann, *Sur une bouteille horizontale, pour l'étude des eaux et du matériel en suspension au voisinage du fond* (*Marine Geology*, 1965) (sous presse).

(*Faculté des Sciences de Nantes, Laboratoire d'Océanographie*
et *École Nationale supérieure agronomique, Laboratoire de Géologie,*
65, rue de Saint-Brieuc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

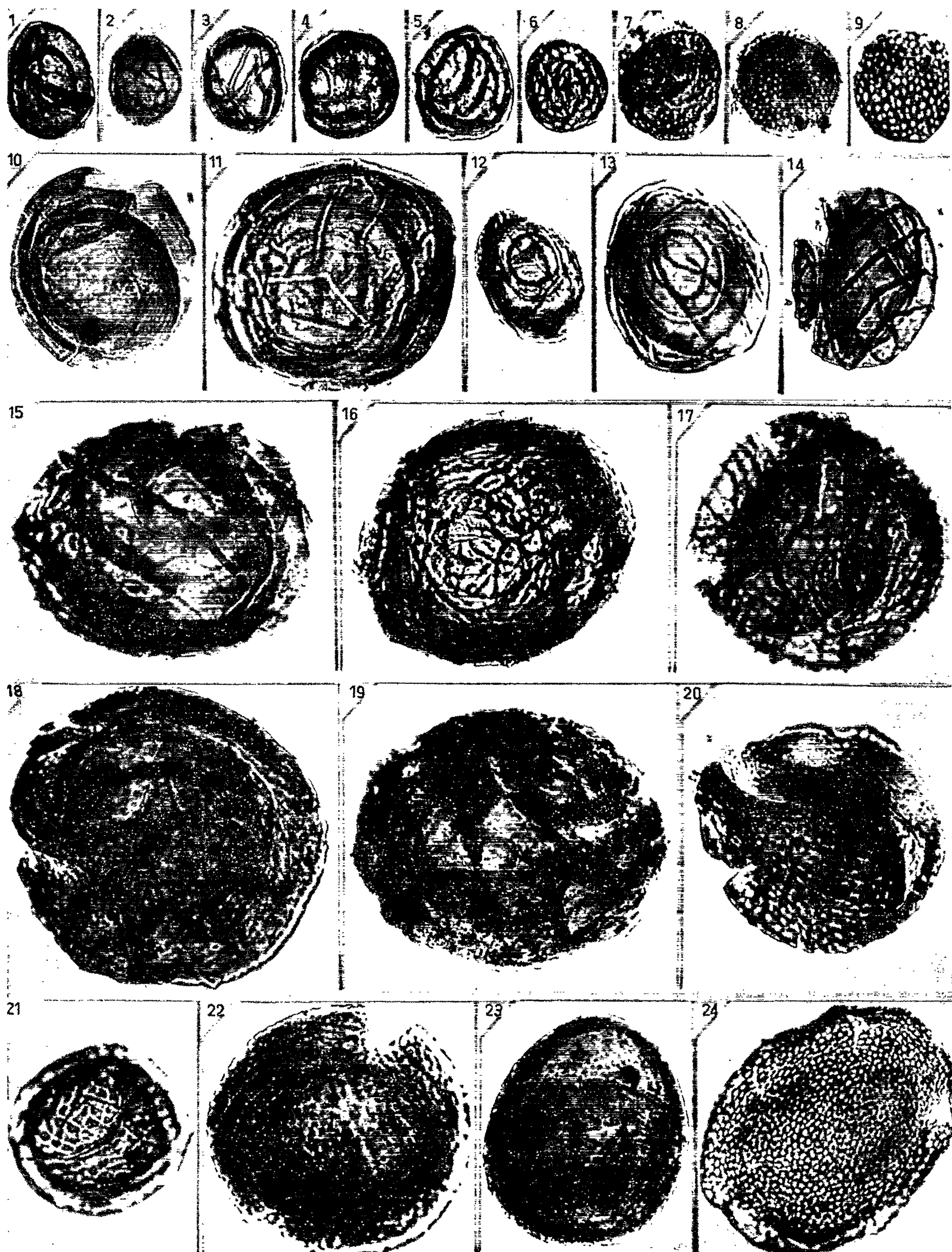
PALÉOBOTANIQUE. — *Les spores de la subdivision* OPERCULATITRILETES *nov. subdiv.* Note (*) de M. JEAN-PIERRE LAVEINE, transmise par M. Paul Corsin.

La nouvelle subdivision des OPERCULATITRILETES groupe des sporomorphes possédant une organisation bien particulière. Leurs rapports avec des éléments attribués à des sclérotes de champignons sont précisés. Deux espèces sont créées.

Les échantillons étudiés proviennent de veines situées de part et d'autre du tonstein Patrice qui sépare les faisceaux de Six-Sillons et d'Ernestine. Ces faisceaux forment la partie inférieure du Westphalien C du Nord de la France. L'étude palynologique de ces divers niveaux de houille a montré une abondance relative des spores du genre *Vestisporites* (Wils. et Hoffm., 1956; Wils. et Venk., 1963) nov. nom. qui font l'objet de ce travail. La publication la plus récente et très complète traitant ce sujet date de 1963 et est due à Wilson et Venkatachala [1]. Ces auteurs ont particulièrement bien mis en évidence l'organisation de ces spores et ils consi-

EXPLICATION DES FIGURES [1].

Fig. 1. — *V. costatus* Balme (*opercule*, ex *R. pekmezcileri* Agrali).
Fig. 2. — *V. brevis* Bh. (opercule, ex *R. pekmezcileri* Agr.).
Fig. 3. — *V. cancellatus* D. et J. (opercule, ex *R. pekmezcileri* Agr.).
Fig. 4. — *V. tortuosus* Balme (opercule, ex *R. taciturnus* Loose).
Fig. 5. — *V. irregularis* Kos. (opercule, ex *R. facetus* Ibr.).
Fig. 6. — *V. pseudoreticulatus* Spode (opercule, ex *R. teichmullerii* Bh.).
Fig. 7. — *V. microfoveolatus* nov. sp. (opercule, ex *Novisporites* sp. Bh.).
Fig. 8. — *V. velensis* Bh. (opercule, ex *Foveolatisporites junior* Bh.).
Fig. 9. — *V. fenestratus* Kos. et Brok. (opercule, ex *F. quæsitus* Kos.).
Fig. 10. — *V. lævigatus* Wils. et Venk.
Fig. 11. — *V. lucidus* Butt. et Will.
Fig. 12. — *V. brevis* Bh.
Fig. 13. — *V. costatus* Balme.
Fig. 14. — *V. cancellatus* D. et J.
Fig. 15. — *V. tortuosus* Balme.
Fig. 16. — *V. irregularis* Kos.
Fig. 17. — *Vestisporites* sp., forme intermédiaire entre *V. irregularis* Kos. et *V. magnus* Butt. et Will., aimablement fourni par M. Piérart.
Fig. 18. — *V. pseudoreticulatus* Spode.
Fig. 19. — *V.* cf. *magnus* Butt. et Will.
Fig. 20. — *V.* cf. *foveosus* Kos.
Fig. 21. — *V. reticulatus* nov. sp. (holotype).
Fig. 22. — *V. microfoveolatus* nov. sp. (holotype).
Fig. 23. — *V. velensis* Bh.
Fig. 24. — *V. fenestratus* Kos. et Brok.


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24

dèrent avec raison ce caractère comme essentiel et lui subordonnent les distinctions ayant pour base l'ornementation.

C'est pourquoi ils rangent sous le seul nom de *Vestisporites* les spores appartenant aux genres : *Foveolatisporites* Bhardwaj 1955, *Novisporites* Bhardwaj 1957, *Cancellatisporites* Dybova et Jachowicz 1957, *Glomospora* Butterworth et William 1958 et en donnent la diagnose suivante : « Spores à symétrie radiale; déhiscence trilète; forme sphérique ou subsphérique, généralement aplatie et discoïde ou ovale; spore consistant en une membrane externe et un corps interne portant la marque trilète et qui n'est attaché que sur le bord d'une surface operculaire située sur l'hémisphère proximal; opercule atteignant approximativement le tiers du diamètre total de la spore; ornementation de la membrane externe variable : lisse, ponctuée, réticulée, fovéolée ou éventuellement d'un autre type; membrane interne habituellement lisse mais pouvant présenter des plis dus à la compression qui simulent des murailles d'arrangements variables; variations de taille comprises entre 45 et 80 μ; taille relative du corps interne normalement de 8 à 20 μ inférieure au diamètre total de la spore à l'état comprimé ».

Cette diagnose appelle quelques remarques. En premier lieu, la taille maximale des spores de ce genre n'est pas 80 mais 140 μ, de nombreux spécimens de *V. pseudoreticulatus* Spode et *V. magnus* Butt. et Will. atteignant ces dimensions. En second lieu, les auteurs se sont montrés assez discrets au sujet des opercules. Un seul d'entre eux, *V. quæsitus* Kos. a été reconnu depuis Butterworth et Williams ([2]) en 1954, comme étant l'opercule détaché de *V. fenestratus* Kos. et Brok.

En fait on peut affirmer que pratiquement toutes les formes attribuées au genre *Reticulatasporonites* (Ibr.) Cors., Car., Danz. et Lav. et considérées comme des spores de champignons ne sont que des opercules détachés du genre *Vestisporites*. Ces opercules détachés ont toutefois la même valeur que l'individu entier tant du point de vue botanique que stratigraphique.

Il est remarquable que ces opercules ne portent aucune trace de marque d'accolement, ce qui laisserait supposer qu'il n'y avait pas formation de tétrades dans ce groupe et que la marque du corps central, sous l'opercule, ne correspondait plus qu'à une marque de déhiscence et son habitus trilète un « souvenir » d'une formation en tétrade ancestrale.

Wilson et Venkatachala ont arrêté leur révision au genre et d'aucuns pourraient objecter qu'il est difficile de placer sous un seul nom générique des spores avec une ornementation externe très variée et qui devraient de ce fait être classées dans des séries différentes. C'est la raison pour laquelle je pense qu'il est utile de créer la subdivision des OPERCULATITRILETES nov. subdiv. destinée à grouper les spores répondant à la diagnose précédemment citée ainsi que leurs opercules détachés, cette subdivision faisant partie de la division TRILETES au même titre que les

Cystitriletes par exemple. Cette création a l'avantage de bien mettre en évidence le caractère particulier de ces spores tout en n'empêchant pas les palynologistes, s'ils le désirent, de conserver les différents noms de genres bien qu'une seule appellation paraisse suffisante.

Au cours de mon étude, deux espèces nouvelles appartenant au genre *Vestisporites* ont été rencontrées :

Vestisporites reticulatus nov. sp. (*fig.* 21) : Spores sphériques, trilètes. Corps central à exine lisse, avec quelques plis secondaires et portant la marque trilète. Membrane externe entièrement réticulée, mailles régulières de 3 à 6 μ de diamètre, à murailles larges de 1 μ. Opercule de même ornementation, situé au-dessus de la marque trilète. Diamètre total compris entre 50 et 80 μ. Diamètre des opercules compris entre 25 et 40 μ.

Holotype : Spécimen J. L. W. C. nº 282. Dimensions 60×62 μ, opercule 26×35 μ, veine 12 *bis*, faisceau d'Ernestine, Siège nº 6, Auchel-Bruay, Houillères du bassin du Nord et du Pas-de-Calais.

Extension : Westphalien C inférieur.

Vestisporites microfoveolatus nov. sp. (*fig.* 22 et 7) : Spores subsphériques avec corps central à exine lisse, mince et plissée, englobé dans une membrane externe ornée de petites *foveolæ* de 0,5 à 2 μ, allongées, déterminées par une série de murailles larges et basses, réunies par des crêtes obliques d'importance un peu moindre. Diamètre compris entre 70 et 120 μ. Opercule d'ornementation identique, de taille comprise entre 35 et 45 μ.

Remarque. — La figure 7 est un opercule détaché de cette espèce et montre bien l'ornementation. Bhardwaj (3) décrit sous le nom de *Novisporites* sp. une forme pratiquement semblable à cet opercule.

Holotype : Spécimen J. L. W. C. nº 297. Dimensions 96×88 μ. Opercule 36×40 μ, veine 19 *ter*, faisceau de Six-Sillons, Siège nº 3, Auchel-Bruay, Houillères du bassin du Nord et du Pas-de-Calais.

Extension : Westphalien C inférieur.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) *Oklahoma Geol. Notes*, 1963, p. 94-100.

(2) *Ann. Mag. Nat. Hist.*, 7, 1954, p. 753-764.

(3) *Palæontographica*, Abt. B, 101, 1957, p. 73-125.

(4) Tous les spécimens figurés sont au grossissement 500.

(*Institut de la Houille de l'Université de Lille.*)

PALYNOLOGIE. — *Analyse pollinique de sédiments d'âge villafranchien inférieur au Sahara nord-occidental.* Note (*) de Mlle **Françoise Beucher**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une première analyse pollinique de sédiments d'âge villafranchien inférieur (Aïdien) au Sahara nord-occidental, révèle à Mazzer, oasis de la Saoura, une végétation comprenant des essences actuellement réfugiées dans les montagnes du bassin méditerranéen oriental (*Pterocarya*, *Zelkova*, pour la première fois rencontrés dans la Saoura). Des formes méditerranéennes de nos régions leur sont associées ainsi qu'une flore herbacée sèche halophile. Les variations de la flore à travers le villafranchien inférieur sont esquissées.

L'extension des dépôts d'âge villafranchien au Sahara nord-occidental est précisée dans l'étude récente de J. Chavaillon [1]. De vastes épandages résultant d'écoulements ruisselés venus du Nord, des formations lacustres ou marécageuses, une sédimentation sableuse, puis marno-sableuse, caractérisent le Villafranchien inférieur ou Aïdien, dont les témoins subsistent à l'Est et au Sud de la Hamada du Guir, d'âge mio-pliocène.

C'est à l'Est de l'oasis de Mazzer (altitude : 506 m), sur la rive gauche de la Haute Saoura, entre Igli et Béni-Abbès, qu'a été choisie l'une des coupes type de l'Aïdien; il s'y présente sous forme de buttes-témoins de 2 à 3 km de long, dominant de 60 m environ le cours actuel de l'oued. A la faveur d'un « chaba », petit ravin fossile entaillé dans l'une de ces buttes, nous avons étudié une coupe de 9 m dans les formations aïdiennes; 11 prélèvements ont été effectués se répartissant, entre les différents niveaux, de la façon suivante :

11..... Au sommet de la butte, encroûtement de calcaire gréseux
10, 9.. Niveau de calcaire gréseux
8...... Dalle gréseuse à grain fin meulièriforme
7, 6, 5. Calcaire argileux dénommé « rhassoul »
4...... Sable blanc en petits noyaux durcis, noyés dans un sable rose meuble
3...... Niveau gréso-marneux
2, 1... 5,50 m de sables grossiers à la base, occupant le fond du « chaba », partiellement grésifiés, connus sous le nom de « sables de Mazzer », représentant la base de l'Aïdien

Analyse pollinique (*cf.* tableau). — Aucun des prélèvements effectués n'est stérile; l'utilisation des ultrasons au cours de la préparation des sédiments a permis de concentrer, de façon très satisfaisante, la fraction organique résiduelle. Même lorsque celle-ci n'a livré qu'un nombre de pollens trop faible pour permettre une représentation graphique à partir de pourcentages valables, la variété des espèces représentées reste une valeur qualitative intéressante. Dans certains niveaux, le mauvais état de conservation des pollens rend non négligeable la catégorie des éléments indéterminables, et, de ce fait, appelle à une certaine réserve quant au pourcentage des formes arborescentes, qui peut se trouver sous-estimé par rapport à l'ensemble de la flore (nous pensons à certains *Quercus* difficilement reconnaissables).

	Emplacements des prélèvements.										
Pollens.	1. (base).	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11. (somme
Pterocarya	–	–	–	–	1	–	–	–	–	–	–
Juglans	–	–	1	–	–	–	–	–	–	–	–
Ostrya	1	–	–	1	20	5	1	–	–	–	–
Platanus orientalis	–	–	–	1	4	–	–	–	–	–	–
Aesculus	1	4	–	–	4	–	2	5	3	–	–
Carpinus betulus	–	–	–	–	4	–	2	–	2	–	–
Carpinus cf. *orientalis*	–	–	1	1	1	1	–	–	–	–	–
Zelkova	–	–	–	–	2	–	–	–	–	–	–
Ulmus	2	1	2	–	7	–	–	2	1	–	1
Fagus (autre que *F. silvatica*)	–	–	–	–	1	–	–	1	–	–	–
Corylus	–	–	–	–	2	–	–	2	–	–	–
Alnus (deux espèces)	–	–	1	–	1	–	2	–	1	–	–
Tilia	1	–	–	1	–	–	–	1	–	–	–
Cf. *Salix*	2	–	–	–	1	–	–	1	1	–	–
Quercus ilex	7	1	–	3	–	–	–	–	4	–	–
Autres *Quercus*	1	3	4	10	37	4	12	8	9	–	–
Cupressacées	–	–	–	4	–	1	–	–	–	–	–
Taxus	–	–	6	2	3	1	–	1	–	–	–
Pinus	9	2	1	2	1	1	26	36	7	5	4
Celtis	–	–	–	–	–	–	–	–	1	–	–
Fraxinus cf. *excelsior*	1	1	–	3	5	1	1	–	4	–	–
Olea	2	–	–	–	4	–	–	1	2	–	–
Cf. *Castanea*	–	–	–	2	–	–	–	–	–	–	–
Rhus	–	–	1	1	–	–	–	–	–	–	–
Tamaricacées	4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Graminées	27	6	3	14	19	4	4	3	11	1	1
Labiée	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Asclépiadacées cf. *Pergularia*	1	–	–	1	1	–	–	–	–	–	–
Urticacées	–	–	–	1	1	–	–	–	–	–	–
Ericacée	–	–	–	–	1	–	–	–	–	–	–
Plantaginacées	2	1	–	3	–	1	1	–	–	–	–
Crucifères	–	–	–	17	1	1	–	–	–	–	–
Polygonacées	–	1	–	–	–	–	–	1	–	–	–
Borraginacée	–	–	–	–	–	–	–	–	1	–	–
Caryophyllacées	1	1	–	15	1	–	2	–	–	1	2
Liliacée	–	–	–	1	–	–	–	–	–	–	–
Ombellifères	13	–	–	2	1	–	1	–	–	–	–
Légumineuse	–	–	1	–	–	–	–	–	–	–	–
Cf. Scrophulariacées	–	–	–	1	1	–	–	–	–	–	–
Artemisia	32	8	–	8	3	2	1	1	15	3	17
Autres composées	54	3	–	52	3	4	2	1	2	1	4
Atriplex typ.	57	5	1	9	2	3	1	1	3	1	2
Autres Chenopodiacées	43	5	–	24	3	1	–	1	1	–	5
Ephedra	95	–	–	8	3	–	–	1	–	3	17
Cypéracées	6	1	–	2	3	–	–	–	–	–	1
Cf. Typhacées	–	–	–	–	–	–	–	1	–	–	–
Spore de Cryptogame	–	–	–	1	–	–	–	–	–	–	–
Indéterminés	15	3	1	7	14	–	1	1	13	2	11
Indéterminables	91	4	2	24	4	3	3	1	50	8	16
Nombre de pollens comptés	471	50	25	221	158	33	62	70	131	26	81
» » d'espèces arborescentes	31	12	17	31	98	14	46	58	35	5	5
» » » herbacées	334	31	5	159	42	16	12	10	33	11	49
% des espèces arborescentes	< 1	24	—	14	63	–	74	84	26	–	< 1

Compte tenu de ces réserves, l'analyse sera envisagée à la lumière des données récentes proposées par Mme Van Campo [(2), (3)].

La présence de pollen de *Pterocarya* et *Zelkova*, pour la première fois rencontrés au Sahara nord-occidental, est le signe des affinités orientales de la flore de Mazzer, dont le plus grand nombre des espèces vit actuellement à l'état spontané dans les montagnes d'Europe orientale et d'Asie occidentale. A cet élément montagnard se rattachent : *Juglans*, *Ostrya*, *Platanus orientalis*, *Aesculus*, *Carpinus betulus* et *Carpinus* cf. *orientalis*, *Ulmus*, *Corylus*, *Alnus*, *Tilia*, *Fagus*. Peut-être faut-il rapporter à cette flore certains *Quercus* et *Pinus* dont plusieurs espèces ont été discernées; mais ces essences caractérisent également un élément méditerranéen : la présence de *Quercus ilex* le prouve, et peut-être celle de *Quercus suber* et *Pinus halepensis* que nous pensons avoir reconnus. Ce caractère méditerranéen est confirmé par *Taxus*, *Celtis*, *Fraxinus*, *Olea*, cf. *Castanea*, *Rhus*, quelques Cupressacées et Tamaricacées. Aucun élément tropical n'a été déterminé. La flore herbacée, que caractérisent une vingtaine d'espèces, souvent présentes à l'état d'unité, garde son caractère de flore sèche halophile par la permanence de l'élément dit « désertique » (Chénopodiacées, Composées, *Ephedra*), accompagné de Graminées.

Nous pouvons, en dépit des réserves précédemment faites, tenter quelques remarques d'ordre quantitatif :

a. une *flore sèche halophile dominante* caractérise les niveaux 1, 2, 4; l'élément désertique représente 50 à 60 % de la flore qui compte au maximum 25 % d'espèces arborescentes variées;

b. le « rhassoul » et la dalle gréseuse qu'il supporte (5, 7, 8) sont marqués par une *flore essentiellement arborescente* (63 à 84 % de formes ligneuses) pauvre en éléments désertiques. La flore du niveau 5 est la plus riche en espèces, parmi lesquelles *Pterocarya* et *Zelkova*;

c. la végétation s'appauvrit en éléments arborescents au profit de l'élément désertique en 9, 10, 11.

Interprétation de l'analyse. — Nous ne connaissions rien encore du peuplement végétal de la Haute Saoura au Villafranchien inférieur. Cette analyse de sédiments aïdiens nous en donne une première image.

Nous ne savons comment se situent précisément dans le temps, par rapport à l'Aïdien de Mazzer, les formations villafranchiennes qui ont fourni en Afrique nord-équatoriale, les premiers documents botaniques connus de cette époque : macroflore d'Ichkeul, en Afrique du Nord (4), flore pollinique d'Illamane au Hoggar (3). La flore aïdienne de Mazzer s'en distingue par l'absence de formes tropicales déterminées, par la présence de *Carpinus betulus*, qui n'est rencontré en Afrique du Nord qu'au Riss (4); par la présence également d'*Aesculus*, élément montagnard actuellement spontané dans les Balkans. Comme la flore du Hoggar, celle de Mazzer compte des Gymnospermes : *Pinus*, *Taxus*, *Cupressacées*.

Comparativement au pourcentage des espèces arborescentes à Illamane, et d'ailleurs dans l'ensemble des sédiments sahariens, nous sommes frappés par la valeur qu'atteint ce pourcentage à Mazzer.

Les sédiments aïdiens de Mazzer nous apportent, à travers cette analyse pollinique, une preuve de plus de la complexité d'origine des flores qui ont habité le Sahara au début du Quaternaire. Cette région de faible altitude, retranchée derrière la barrière que constitue l'Atlas saharien, n'était directement influencée, ni par la proximité de la mer, comme Ichkeul, ni par l'altitude, comme Illamane; en dépit de sa situation, le Sahara nord-occidental paraît bien alors avoir bénéficié de conditions d'humidité et de nébulosité dont il semble permis de penser qu'elles ont été créées, au contact de la Méditerranée, par des masses d'air froid venues d'Europe, selon l'hypothèse récemment proposée (3), qui expliquerait les migrations de flores jusqu'au Sahara central.

(*) Séance du 15 février 1965.
(1) J. Chavaillon, *Thèse*, C. N. R. S., 1964.
(2) M. Van Campo, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1873.
(3) M. Van Campo, *Pollen et spores*, 6, n° 1, mai 1964.
(4) C. Arambourg, J. Arènes et G. Depape, *Arch. Mus. Hist. nat.*, 7e série, vol. 2, 1953.

(*Laboratoire de Géologie du Quaternaire, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PALÉOMAGNÉTISME. — *Sur le mécanisme de l'inversion magnétique thermo-rémanente.* Note de M. **Alexandre Dauvillier**, Correspondant de l'Académie.

L'auteur montre comment les dykes, dont l'aimantation est inversée par rapport au champ géomagnétique, ont acquis celle-ci sous l'influence de phénomènes électromagnétiques volcaniques.

1. On connaît dans les deux hémisphères, de nombreux cas de roches volcaniques appartenant à toutes les époques géologiques aimantées en sens inverse du champ terrestre et le problème de leur origine a suscité, depuis le début du siècle, de multiples recherches théoriques et expérimentales. B. Brunhes ([1]) a montré que ces inversions n'étaient pas attribuables à la nature minéralogique de la roche. Ainsi, un banc d'argile Miocène de Pontfarein (Cantal), cuit en place par une coulée basaltique, présentait la même inversion que le basalte. Les cristaux de magnétite de l'argile et du basalte ont donc acquis leur magnétisme thermorémanent lors de leur refroidissement au point de Curie de ce minéral (575°C) dans un champ magnétisant, tout au moins local, opposé au champ terrestre normal.

A. Roche ([2]) a confirmé ces observations sur des argiles du mont Coupet et du calcaire marneux Stampien de Gergovie. Comme aucune des théories du géomagnétisme ne saurait admettre de tels renversements nombreux et rapides du champ, ces faits ont posé un problème fondamental demeuré sans solution.

Le but de cette Note est de montrer comment ce magnétisme aberrant a été acquis sous l'influence de phénomènes électromagnétiques associés à l'activité volcanique.

2. Nous remarquerons d'abord que le paléomagnétisme accusé par les sédiments fins, n'a jamais montré de telles inversions et que celles-ci doivent être attribuées au volcanisme, soit à l'électricité volcanique, chapitre encore ignoré de l'électricité terrestre. Bien que l'apparition de la foudre dans le panache éruptif soit connue depuis l'Antiquité, aucune recherche systématique n'a encore été entreprise sur ce sujet, mais il est possible d'en prévoir les caractères.

La cheminée volcanique fonctionne comme une machine électrostatique émettant des gaz, des cendres et de la vapeur d'eau hypercritique, avec une vitesse supersonique pouvant atteindre 600 m/s, car elle affecte souvent (diatrêmes), la forme d'une tuyère convergente-divergente. Cette machine peut fonctionner, soit avec des cendres — à la manière du générateur de Pauthenier — soit avec de la vapeur détendue humide, à la façon du générateur électrostatique à vapeur d'eau d'Armstrong (1840). L'énergie d'une grande éruption pouvant dépasser considérablement celle du nuage orageux

et la vitesse des gaz étant beaucoup plus grande, on doit s'attendre à des manifestations électriques très supérieures à celles présentées par les orages. D'après Gorshkov, l'éruption du 30 mars 1956 du Bezymiannyi aurait mis en jeu une énergie de 4.10^{23} ergs, 40 fois plus grande que l'énergie moyenne d'un nuage orageux (10^{22} ergs), d'après R. R. Braham (1952). Pour des sphérules de silicates de diamètre avoisinant 2μ (Bishop : Krakatoa, 1883) chargées par frottement et transportées à la vitesse de 600 m/s, le débit atteindrait déjà 800 A par tonne de fumée éjectée par seconde.

Or le Paricutin débitait déjà 45 t de cendres par seconde. La puissance de la machine fonctionnant selon le mécanisme d'Armstrong serait bien plus grande encore, car l'exsudat gazeux excède considérablement l'exsudat solide. Le rendement théorique maximal de cette machine ([3]) serait de 50 A par tonne de vapeur d'eau humide. Une grande éruption doit engendrer un courant de l'ordre de 10^5 A. Ce débit aura pour effet de charger électriquement le panache éruptif et l'extrémité de la cheminée volcanique.

En électricité volcanique, les générateurs sont donc électrostatiques; les isolants : le basalte et les tufs refroidis; les conducteurs : les canaux profonds parcourus par la lave, les ruissellements superficiels et les failles refroidies, colmatées par des minéraux tels que le fer oligiste, la pyrite, la galène, la blende. Des phénomènes hydromagnétiques peuvent encore prendre naissance dans les canaux parcourus par la lave et des courants continus.

3. Les roches volcaniques montrant des inversions sont essentiellement des dykes nés sur des failles rayonnant autour de grands volcans. Dans le cas du Pilandsberg, 14 dykes verticaux sont fortement aimantés (1600γ) inversement au champ présent, sur de longues failles radiales. Il en est de même pour ceux de l'île de Mull, ancien volcan Tertiaire. Considérons l'une de ces failles, s'étendant sur une centaine de kilomètres, s'obturant superficiellement, durant une phase de moindre activité volcanique, d'un mélange de sulfures de fer, de plomb et de zinc, sur une épaisseur d'une centaine de mètres. Si sa largeur est de 30 m, la résistivité du filon de $0,1\ \Omega.\text{cm}$, sa résistance sera de $0,03\ \Omega$. Il sera parcouru par un courant continu à chaque reprise de l'activité de la cheminée centrale. Si, dans une phase ultérieure, des dykes se font jour sur les bords de cette faille, ils se refroidiront dans le champ magnétique de ce courant. Pour que celui-ci atteigne un gauss, à quelques mètre de distance, l'intensité du courant doit atteindre 3 000 A, ce qui nécessite une tension de 90 V au faîte de la cheminée, l'extrémité du filon étant supposée être à la masse. Ce courant sera emprunté, par dérivation, à celui de la cheminée.

Si le filon passe entre deux pointements éruptifs, même contemporains, l'un d'eux sera aimanté dans le sens normal et l'autre, en sens inverse. C'est le cas des dykes tertiaires basaltiques voisins de Riquewihr et de Gundershoffen, signalés par J. P. Rothé. Le refroidissement d'un dyke

exigeant près d'une année, l'activité volcanique devra être soutenue durant ce temps. On peut ainsi prévoir la formation d'une rangée de dykes inversés sur une distance atteignant plus de 100 km. Ce sont là des conditions trop peu improbables pour ne s'être pas réalisées au moins une fois par million d'années.

Il conviendrait donc d'entreprendre des mesures d'électricité atmosphérique et des prospections magnétotelluriques durant les grandes éruptions. Si ce mécanisme est exact, il contribuera aussi à montrer avec quelle prudence il convient d'accepter les données paléomagnétiques dans les reconstitutions paléoclimatiques.

(1) B. BRUNHES, *Comptes rendus*, 141, 1905, p. 567.
(2) A. ROCHE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1132; 236, 1953, p. 107.
(3) A. NOUGUIER, *Rev. gén. Électr.*, 50, 1941, p. 314-331; A. DAUVILLIER, *Rev. gén. Électr.*, 72, 1963, p. 387-400.

(*Observatoire du Pic du Midi, Bagnères, Hautes-Pyrénées.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Formation de chloroplastes dans la racine du* Lens culinaris *L.* Note (*) de Mme **Arlette Lance-Nougarède** et M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Des chloroplastes se forment régulièrement, à partir des plastes amylifères, dans la racine de germinations de Lentille, exposées à la lumière, en milieu saccharosé. La différenciation des granums est précédée par l'apparition de nombreuses vésicules dans la substance fondamentale des plastes; ces vésicules devenues coalescentes, construisent des lamelles doubles qui s'associent, par contiguïté, en «zones granaires». L'épaississement des zones granaires s'effectue par l'adjonction de nouvelles lamelles doubles, parfois en connexion avec la paroi plastidale.

En 1932, Gautheret ([1]) remarque que de la chlorophylle peut se former dans les racines de Radis, de Lupin et d'Orge, germant à la lumière, sur le milieu de Mazé additionné de glucose ou de lévulose. Le verdissement débute dans les parties âgées, à la base des radicelles. L'assise la plus interne du parenchyme cortical, bordant l'endoderme, est la plus riche en plastes verts. Burström et Hejnowicz ([2]) signalent, plus tard, la formation régulière de chloroplastes dans des racines de Blé, cultivées *in vitro*, et montrent que l'obtention de chlorophylle est favorisée par l'adjonction au milieu d'azote, de fer et de magnésium. Lorsque l'élongation cellulaire est inhibée par la kinétine ou par l'acide 1-naphtylacétique, le verdissement est plus intense.

En 1962, Fadeel ([3]) détermine, par spectrophotométrie, les pigments des racines vertes de Blé et établit que, par rapport à l'ensemble des pigments, le pourcentage des chlorophylles $a + b$ est plus faible dans les racines vertes que dans les feuilles, mais que le pourcentage des caroténoïdes y est plus élevé. On sait, par la microscopie à fluorescence, que les chlorophylles sont surtout localisées dans les zones granaires des plastes; depuis dix ans, de nombreux auteurs [*voir* Buvat ([4])] se sont intéressés à l'infrastructure lamellaire des granums des chloroplastes de tiges; cependant, l'ontogénie de leur lamellisation et surtout les rapports entre ces granums et les zones dites « intergranaires », sont encore très discutés. Il nous a donc paru intéressant de suivre, par la microscopie électronique, les transformations des plastes amylifères de racines de Lentilles, cultivées à la lumière sur milieu saccharosé et de comparer leur infrastructure à celle des chloroplastes foliaires, peu de recherches ayant jusqu'ici abordé ces problèmes [*voir* Cabarat ([5])].

Les graines de *Lens culinaris*, préalablement imbibées durant 4 h 30 mn à 20° C et à l'obscurité, sont disposées, après lavage au chlorure de sodium à 0,9 %, dans des boîtes de Pétri, sur papier filtre sans cendres, humidifié par une solution de saccharose (4 %) tamponnée (tampon phosphate, pH 6,1) [Pilet et Went ([6])]. Après 72 h de germination, à l'obscurité et à 25°C, les plantules sont sélectionnées, puis repiquées sur le même milieu

et soumises à une irradiation continue (4 500 lx, lumière blanche). Des prélèvements sont effectués dans les parties hautes de racines témoins non illuminées et de racines illuminées durant 6, 24, 48, 72 et 108 h. Les échantillons, fixés au tétroxyde d'osmium ou au permanganate de potassium, sont inclus dans l'araldite.

Les plastes amylifères de la racine de Lentille ont été décrits par Caporali [7]. A l'obscurité, la double membrane des plastes radiculaires du cortex interne (*fig.* 1 et 2, *mp*) émet, de place en place, des replis aplatis en crêtes, *cr*, et des tubules, souvent sectionnés transversalement ou obliquement, ce qui leur donne l'aspect de petites vésicules, *ve*. La fine trame holoprotéinique du stroma, *t*, porte des granules d'aspect ribosomal. Certains plastes (*fig.* 2) sont creux ou concaves sur une partie de leur trajet; à ce niveau, du cytoplasme fondamental, *hy*, ceinturé par la membrane plastidale, *mp*, est reconnaissable par son infrastructure caractéristique et par la présence de formations lipidiques, *gl*.

Pour tous les plastes d'une même cellule, la séquence des transformations consécutives à la lumière n'est pas obligatoirement synchrone. Les stades que nous décrivons sont cependant les plus caractéristiques d'une période d'illumination donnée.

Après 6 h d'illumination, l'activité de la membrane plastidale s'intensifie (*fig.* 3, flèches) et le nombre des vésicules internes, *ve*, augmente sensiblement. Ces vésicules, dont le contenu est souvent dense aux électrons après fixation osmique, se disposent en chapelet et deviennent coalescentes.

Explication des Figures.

Fig. 1 à 6 et fig. 11 : OSO_4, araldite, contrastant MnO_4K.

Fig. 1 à 10 : Plastes radiculaires du cortex interne. — Fig. 11 : Plaste du mésophylle.

Fig. 1 et fig. 2. — Racine témoin à l'obscurité; *cr*, crêtes émises par le feuillet interne de la double membrane plastidale, *mp*; *di*, dictyosome; *hy*, cytoplasme fondamental ceinturé par la membrane du plaste; *gl*, globules lipidiques cytoplasmiques; *t*, trame stromatique fibrillaire; *va*, vésicules amylifères; *ve*, vésicules internes. (Fig. 1, G × 61250; fig. 2, G × 20 500.)

Fig. 3. — Illumination, 6 h; activité du feuillet interne de la membrane plastidale, *mp*, flèches; *ve*, vésicules internes, nombreuses, et déjà coalescentes en longues lamelles doubles, *l*. (G × 61 250.)

Fig. 4. — Illumination, 24 h. Appariement en premiers granums, *gr*, des saccules aplatis, *sa*, issus de la confluence des vésicules; allongement des zones granaires par adjonction de vésicules voisines, *vev*, flèche. (G × 61250).

Fig. 5. — Illumination, 48 h. Autour des vésicules amylifères, *va*, premiers granums typiques, *gr*, et organisation de lamelles doubles, *l*, nées de la confluence de vésicules; activité de la paroi plastidale, *mp*, flèches. (G × 61 250.)

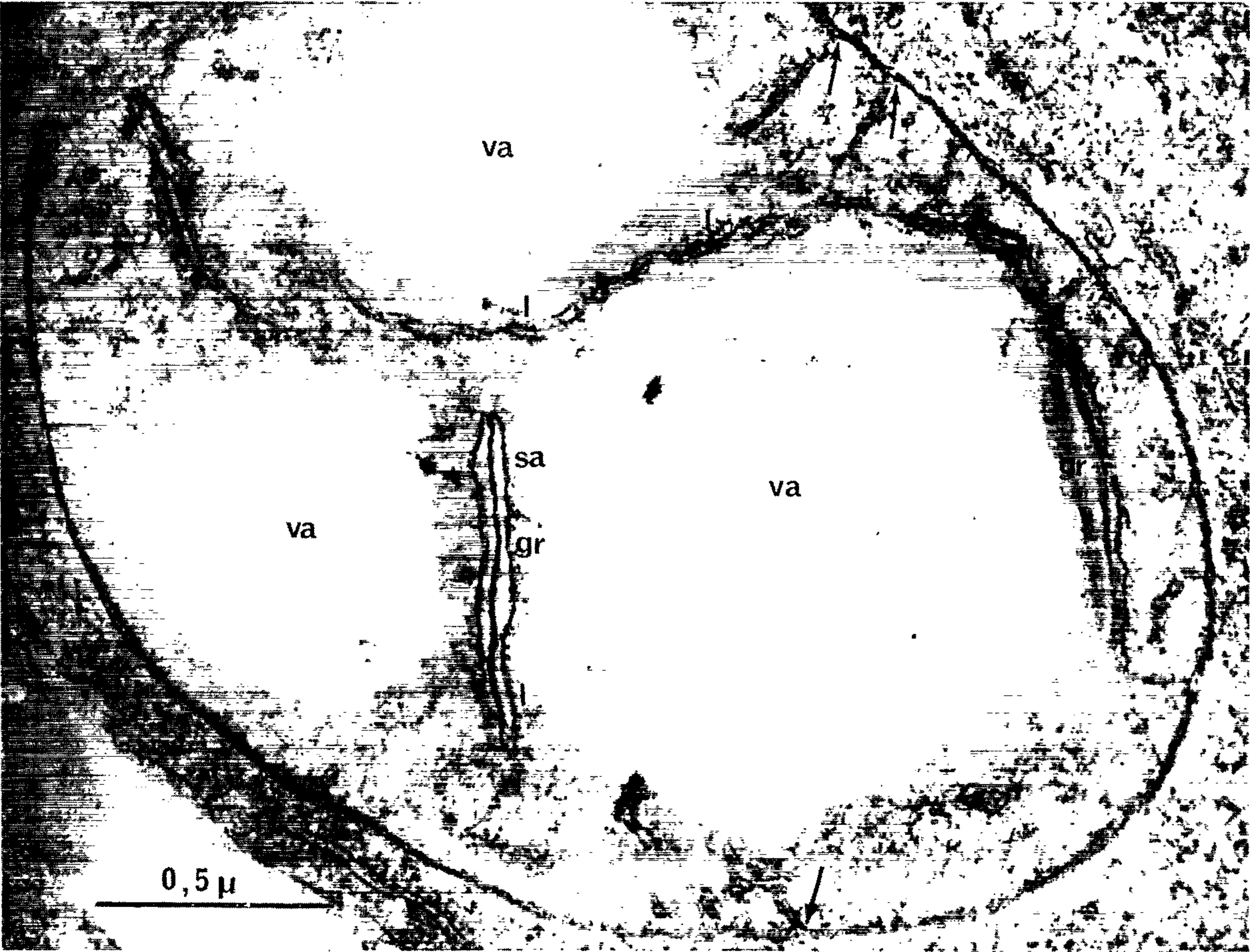
Fig. 6. — *a*. Illumination, 6 h. Plastes spécialement structurés dont les abondantes vésicules, *ve*, confluent rapidement en ébauches de lamelles doubles, *l*. (G × 40 000.)

b. Portion de plaste après 48 h d'illumination. Longs saccules aplatis formés de lamelles doubles, *l*, parallèles entre elles. (G × 61 250.)

Fig. 3 à 6 : Autres légendes comme pour fig. 1 à 3.


mp
cr
va
va
ve
cr
va
t
ve
t
cr
t
t
mp
0,5 µ
1
gl
mp
mp
va
ve
cr
cr
hy
gl
mp
ve
t
mp
t
va
di
1 µ
2
gl

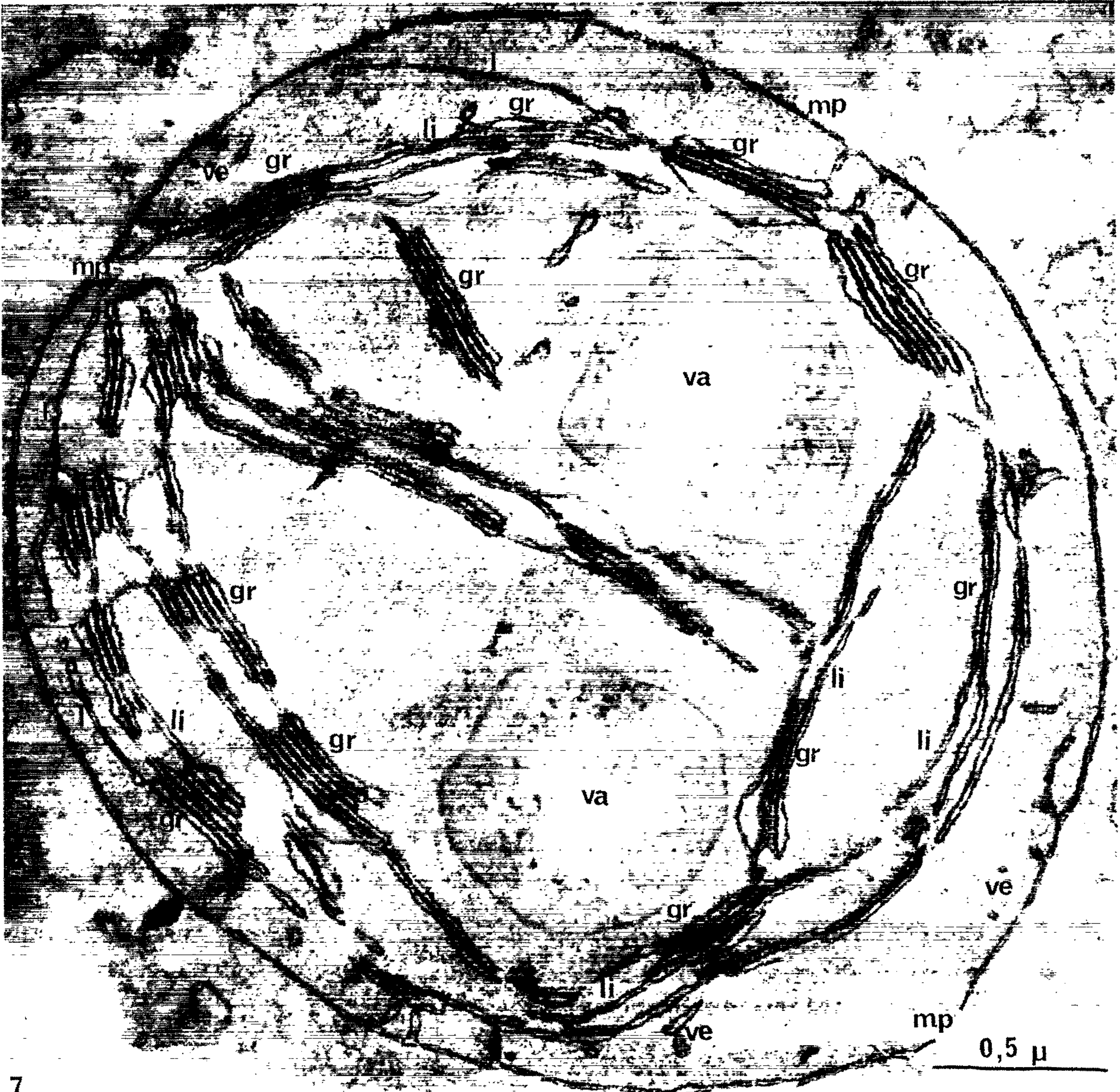

mp
ve
ve
va
ve
ve
ve
t
l
l
t
l
mp
0,5 μ
3
l
l
va
r
sa
l
va
yev
0,5 μ
4


va
va
sa
gr
va
0,5 μ


mp
mp
ve
0,5 μ
6b

*


mp
t
ve
mp
hy
ve
mp
mp
mp
hy
t
t
ve
ve
t
ve
ve
hy
mp
mp
ve
ve
ve
t
ve
1 µ


mp
gr
li
gr
ve
gr
mp
gr
gr
va
gr
gr
li
li
gr
li
gr
va
gr
ve
li
mp
ve
0,5 μ

7


0,5 μ
l
l
gr


gr
gr
gr
g
l
li
l
gr
mp
0,5 µ
9
mp
gr
l
gr
0,5µ
gr
gr
gr
gr
gr
li
gr
gr
va
li
gr
gr
gr
0,5 µ
11

Fig. 7 à 10 : MnO_4K, araldite.

Fig. 7. — Illumination, 108 h. Plastes amylifères, *va*, aux nombreux granums, *gr*; *li*, lamelles doubles intergranaires construisant en continuité par leur appariement les parois des granums. Au voisinage de la paroi du plaste, *mp*, des lamelles doubles, *l*, et des profils vésiculaires, *ve*. (G × 50 000.)

Fig. 8 à 10. — Portions de plastes montrant le mode d'épaississement des granums. — Fig. 8 et 9 : Adjonction possible aux empilements granaires, *gr*, de lamelles doubles, *l*, flèche. — Fig. 10 : Lamelle double, *l*, susceptible de s'adjoindre à une zone granaire, *gr*, en connexion avec la paroi plastidale, *mp*. (G × 50 000.)

Fig. 11. — Plaste d'une ébauche foliaire. Illumination, 108 h; granums, *gr*, très allongés et lamelles intergranaires, *li*, dans le prolongement des parois des granums, flèches. (G × 61 250.)

Après 24 à 48 h d'illumination, les lamelles doubles, nées de la confluence des vésicules (*fig.* 3, *l*) s'orientent parallèlement entre elles et s'accolent (*fig.* 4, *l*) sur une partie de leur longueur, réalisant, à ces niveaux, des empilements de saccules aplatis, *sa*, première ébauche des futurs granums ou zones granaires (*fig.* 4 et 5, *gr*). Ces formations apparaissent en bordure des vésicules amylifères (*fig.* 3, 4 et 5, *va*) et sont à l'origine constituées de deux unités qui s'étendent par l'adjonction de vésicules voisines (*fig.* 4, *va*, flèche).

Pour décrire la formation des premiers granums, nous avons choisi, ci-dessus, le cas le plus fréquent de plastes peu structurés. Cependant, après une courte illumination, certains plastes du cortex interne sont spécialement riches en vésicules (*fig.* 6 *a*, *ve*) qui rappellent par leur disposition les formations récemment décrites par Virgin et coll. ([8]) dans les jeunes feuilles étiolées de Fèves, soumises à une irradiation de 10^{16} quantums/cm^2. La coalescence de ces nombreuses vésicules (*fig.* 6 *b*) réalise aussi des lamelles doubles, *l*, qui s'associent bientôt en granums.

Après 72 h d'illumination, des plastes verts se différencient dans tout le cortex et des granums se forment dans les très jeunes plastes du début de la zone d'élongation, située très près du méristème.

Les plastes du cortex radiculaire sont à leur maximum de structuration après 108 h d'illumination (*fig.* 7). Les empilements granaires, *gr*, sont formés de 2 à 10 saccules dont la longueur varie de 0,2 à 0,6 μ en section; les zones lamellisées intergranaires, *li*, sont irrégulières. La couche interne de la membrane plastidale, *mp*, conserve une activité importante; les profils vésiculaires, *ve*, ou les sections de lamelles doubles, *l*, se situent, surtout, à son voisinage. Les lamelles intergranaires, *li*, sont nettement dans le prolongement des parois des granums (*fig.* 7, *li*, *gr*). *Les mêmes lamelles, divergentes dans les zones intergranaires, construisent par leur rapprochement et leur accolement, les parois des granums.*

L'épaississement des zones granaires s'explique par l'adjonction au système granaire primordial, d'une ou de plusieurs lamelles doubles

(*fig.* 8 et 9, *l*) parfois en connexion (*fig.* 10, flèche) avec la membrane plastidale, *mp*.

Les plastes du mésophylle de jeunes feuilles de 3 mm de longueur sont très amylifères après 108 h d'illumination (*fig.* 11). Les doubles lamelles plastidales s'associent en granums réguliers, *gr*, sur la presque totalité de leur longueur, créant de courtes zones intergranaires, *li*. La continuité des structures lamellaires granaires et intergranaires est encore très nette (*fig.* 11, flèche).

Les observations effectuées lors de la lente transformation des plastes amylifères de la racine de Lentille en plastes chlorophylliens permettent donc les conclusions suivantes :

1° Les plastes amylifères radiculaires ayant évolué à l'obscurité montrent, dans leur stroma, des crêtes et des tubules irrégulièrement disposés qui ne s'associent pas dans les conditions de l'expérience en corps prolamellaire.

2° Dès les premières heures d'illumination, en milieu saccharosé, l'activité de la couche interne de la paroi plastidale s'intensifie et le nombre des vésicules internes s'accroît; celles-ci, rapidement coalescentes, construisent des lamelles doubles qui s'accolent sur une partie de leur trajet, ébauchant de premiers granums.

3° L'épaississement des zones granaires originelles est assuré par l'adjonction de nouvelles lamelles doubles, parfois en connexion avec la paroi plastidale.

4° Les mêmes lamelles construisent, en continuité, par leur accolement les zones dites granaires et par leur divergence, les zones intergranaires.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1510.
(2) H. Burström et Z. Hejnowicz, *Kungl. Fysiografiska salls. I. Lund Föhr andlungar*, 28, 1958, p. 65-69.
(3) A. A. Fadeel, *Physiol. plant.*, 15, 1962, p. 130-147.
(4) R. Buvat, *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 8, 1962, p. 3-13.
(5) M. L. Cabarat, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960, non publié.
(6) P. É. Pilet et F. W. Went, *Amer. J. Bot.*, 43, 1956, p. 190.
(7) L. Caporali, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 11e série, 20, 1959, p. 215-247.
(8) H. I. Virgin, A. Kahn et D. von Wettstein, *Photochem. Photobiol. Metab. Symp.*, 2, 1963, p. 83-91.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Diapédèses nucléaires et mitoses hypodiploïdes produites dans les méristèmes radiculaires d'*Allium sativum *L. sous l'influence du triparanol.* Note (*) de M. **Guy Deysson** et Mme **Marie-Claude Benbadis**, présentée par M. René Souèges.

Le triparanol, qui empêche la biosynthèse du cholestérol, peut produire une altération plus ou moins massive de la chromatine par agglutination. Il provoque, d'autre part, des passages fréquents de noyaux ou de chromosomes d'une cellule à l'autre d'où résultent parfois des mitoses hypodiploïdes viables.

Nous avons indiqué dans une Note précédente (1) que le triparanol, qui bloque la synthèse des stérols en empêchant la transformation du desmostérol en cholestérol, provoque, après un certain temps d'action, l'accumulation, par places, d'images mitotiques au même stade. L'étude des modalités de cette accumulation paraît vérifier l'hypothèse d'une synchronisation des cycles mitotiques dans la descendance des cellules qui se sont divisées au cours du traitement. Des modifications dans la structure et le comportement du noyau et des chromosomes peuvent se manifester également : leur description fait l'objet de la présente Note.

Rappelons que, bien que le triparanol soit très peu soluble, sa solution saturée dans le liquide de Knop dilué au demi (concentration inférieure à 0,001 %) est fortement toxique et provoque la disparition des mitoses puis la mort; la solution saturée diluée au 1/5 est mortelle en 5 jours et la solution saturée diluée au 1/50 provoque encore, à partir du 6e jour, l'apparition de troubles caractéristiques. Les anomalies qui vont être décrites se manifestent généralement à partir du 3e jour de traitement pour des concentrations comprises entre la demi-saturation et le 1/15 de saturation et à partir du 6e jour pour des concentrations comprises entre le 1/25 et le 1/50 de saturation. On les observe également lorsque, après 24 h de traitement par la solution saturée, les racines sont reportées dans du liquide de Knop dilué au demi pendant 1 à 2 jours. Ces troubles apparaissent donc en même temps que se modifie le rythme des mitoses et jamais immédiatement, ce qui s'accorde avec l'idée d'une action antimétabolite dont les effets se manifestent après épuisement des stérols disponibles au départ.

Nous décrirons successivement l'action sur les noyaux au repos et l'action sur les mitoses.

1. *Action sur les noyaux au repos.* — De nombreux noyaux ont tendance à passer partiellement ou en totalité dans les cellules voisines par diapédèse. Ce phénomène de diapédèse nucléaire a déjà été observé incidemment sous des influences diverses et, notamment, l'un de nous a signalé (2) qu'il

paraît favorisé par l'action des substances mitoclasiques mais qu'une étude attentive ne permet pas de conclure à la régularité du phénomène. Au contraire, sous l'influence du triparanol, des diapédèses nucléaires se produisent de manière constante dans tous les méristèmes. Nous avons observé ce phénomène aussi bien après coloration à l'orcéine acétique et dissociation (*fig.* 1 à 4) que sur des coupes longitudinales faites après inclusion en paraffine (*fig.* 5 à 7); dans ce dernier cas, on constate généralement que les noyaux d'une région donnée sont toujours attirés vers une direction unique. Le passage du noyau d'une cellule à l'autre par diapédèse peut être complet, mais, le plus souvent, il est seulement partiel et donne naissance à des micronoyaux qui subissent ultérieurement une dégénérescence pycnotique (*fig.* 1).

2. *Action sur les mitoses.* — Le déroulement des mitoses est très généralement normal; cependant, au bout d'un certain temps, on peut observer une altération de la chromatine d'où résultent d'abord des ponts d'agglutination (*fig.* 8 à 10) puis une véritable coalescence qui se produit surtout à l'anaphase et laisse reconnaître, au centre, la région fusoriale (*fig.* 11 et 12). Il faut encore rapprocher de ces troubles l'alvéolisation des chromosomes en méta ou anaphase qu'on observe parfois, comme dans la métaphase de la figure 11. On remarquera qu'au voisinage immédiat de ces mitoses en dégénérescence léthale, la structure des noyaux au repos est normale et même que d'autres mitoses continuent à se dérouler normalement. L'examen des coupes longitudinales n'a permis de mettre en évidence aucune localisation élective de ces troubles.

Des passages de chromosomes d'une cellule à l'autre peuvent s'observer en prophase (*fig.* 13), métaphase (*fig.* 14 et 15) ou anaphase (*fig.* 16); ils sont analogues aux diapédèses des noyaux interphasiques signalées plus haut. Enfin, plus rarement, on constate la présence de mitoses hypodiploïdes qui, bien que possédant seulement un petit nombre de chromosomes, peuvent continuer à se dérouler plus ou moins régulièrement (*fig.* 17 à 21). L'origine de ces anomalies nous a paru mystérieuse jusqu'au jour où nous avons eu la chance d'observer les cellules de la figure 20, où il est manifeste que les chromosomes qui manquent dans l'image anaphasique sont passés,

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 4. — Méristèmes radiculaires d'*Allium sativum* L. traités par le triparanol et dissociés après coloration par l'orcéine acétique : phénomènes de diapédèse nucléaire.

Fig. 5 à 7. — Coupes longitudinales faites dans des méristèmes radiculaires d'*Allium sativum* L. : phénomènes de diapédèse nucléaire (remarquer que tous les noyaux sont attirés vers la même direction).

Fig. 8 à 10. — Ponts chromosomiques d'agglutination provoqués par le triparanol (accompagnés, en 9, de fragmentation chromosomique).

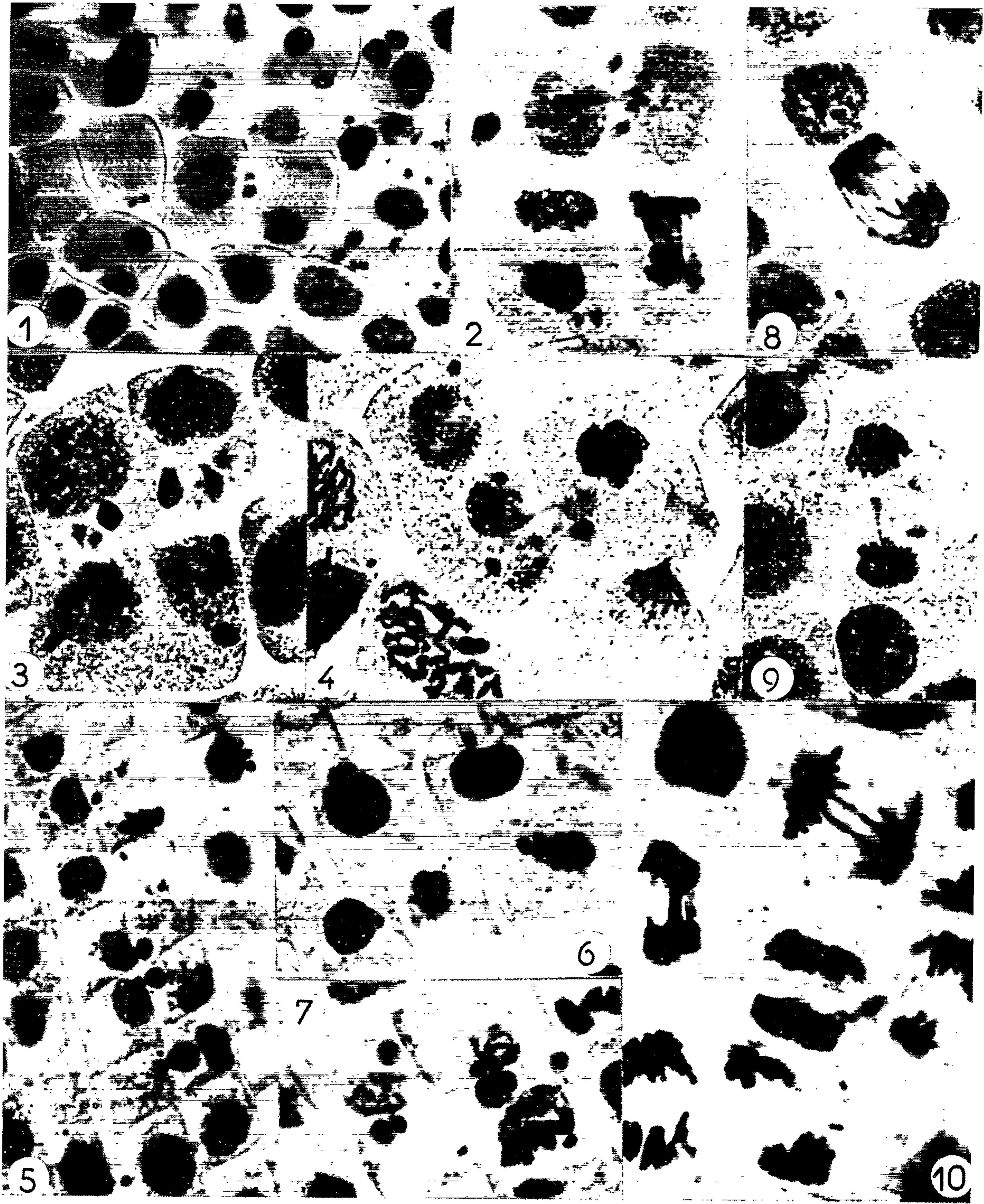

1
2
8
3
4
9
5
6
7
10

PLANCHE III.

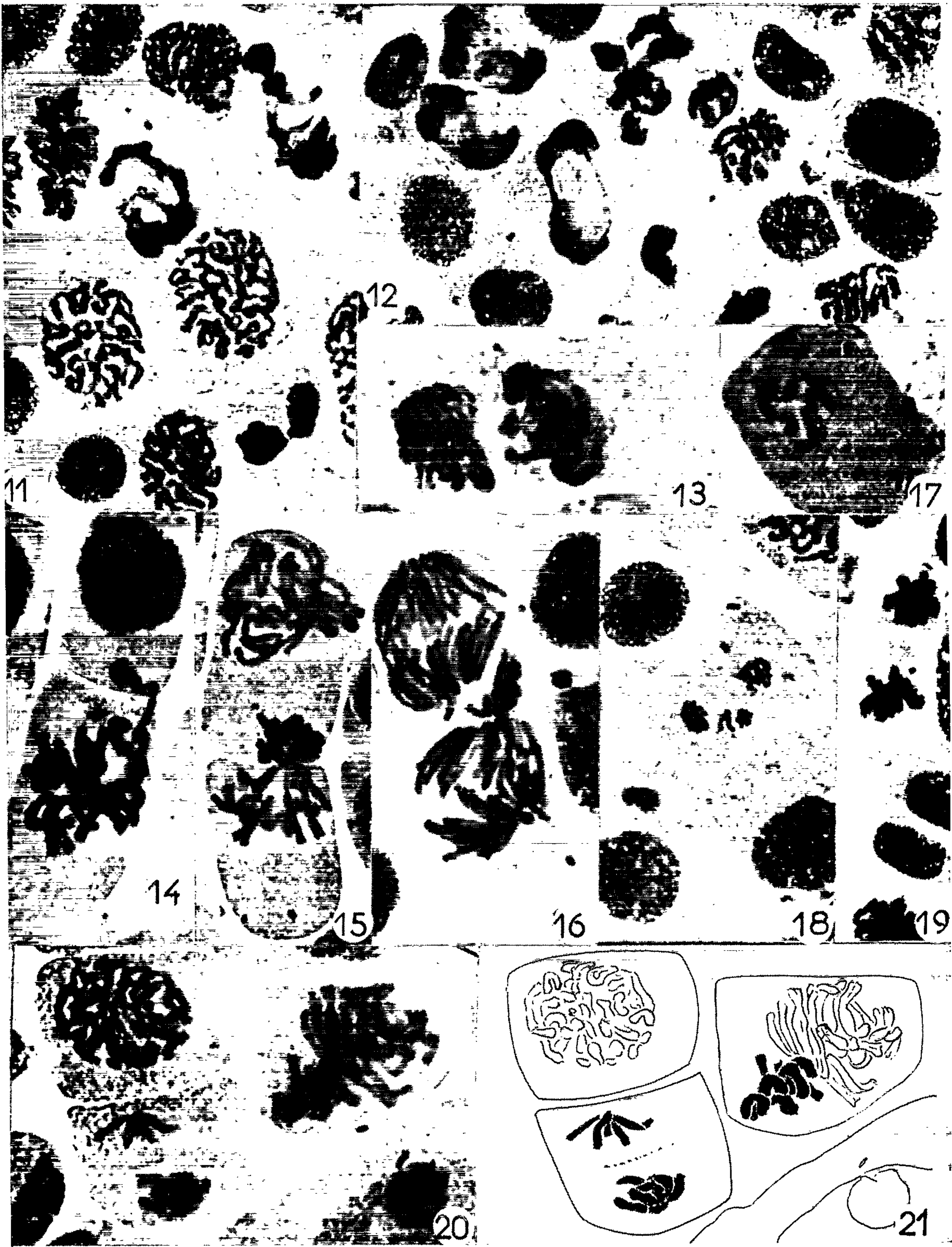


Fig. 11 et 12. — Stades terminaux de l'altération des chromosomes sous l'influence du triparanol (on observe une véritable coalescence qui se produit surtout à l'anaphase et laisse reconnaître, au centre, la région fusoriale).

Fig. 13 à 16. — Passage de chromosomes d'une cellule à l'autre, observés en prophase (13), métaphase (14 et 15) et anaphase (16).

Fig. 17 à 21. — Mitoses hypodiploïdes à divers stades (on voit clairement dans la figure 21 que les chromosomes manquants de l'anaphase sont ceux qui sont passés dans la cellule voisine au stade métaphasique : ces chromosomes ont été représentés en noir sur le schéma explicatif de la figure 21).

au stade précédent, dans la cellule voisine par un phénomène de diapédèse (ces chromosomes ont été représentés en noir sur le schéma explicatif de la figure 21). Ainsi, des passages d'une quantité importante de chromatine d'une cellule à une autre, non seulement n'entraînent pas obligatoirement la dégénérescence cellulaire, mais encore sont compatibles avec la continuation du déroulement de la mitose. Il ne semble pas sans intérêt de rapprocher cette action sur les mitoses des propriétés tératogènes du triparanol qui ont été signalées récemment ([3]).

En conclusion, les conséquences d'une carence en cholestérol pour la structure du noyau et le déroulement de la mitose sont doubles. D'une part, la chromatine peut subir une dégénérescence brutale, entraînant la perte de l'individualité des chromosomes, cette altération se manifestant surtout lors de l'anaphase. D'autre part, les passages de noyaux d'une cellule à l'autre sont fréquents et il peut en résulter des mitoses hypodiploïdes dont le déroulement n'est pas interrompu. Il est vraisemblable que ce phénomène est en relation avec une altération de la région ectoplasmique et nous nous proposons de poursuivre ces recherches en microscopie électronique.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

([1]) G. Deysson et M.-C. Benbadis, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2289.
([2]) G. Deysson, *Thèse Doct. Pharm.* (*État*), Paris, 1948.
([3]) C. Roux, *Arch. franç. Pédiatr.*, 21, 1964, p. 451.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Précisions sur le périanthe du* Convolvulus arvensis *L.* Note (*) de M. **Michel Guédès**, présentée par M. René Souèges.

Il s'agit d'apporter des éclaircissements relatifs à une Note antérieure (p. 965) sur ce même sujet, à la suite d'observations critiques de L. Plantefol.

Les judicieuses remarques publiées par L. Plantefol ([1]) au sujet de notre petite étude ([2]) concernant le périanthe du *Convolvulus arvensis* nous engagent à apporter quelques précisions.

L'évolution tératologique décrite pour le sépale amène celui-ci au stade de la figure 11, sa disposition dans laquelle les oreillettes sont irriguées presque uniquement par deux rameaux (Ma) du faisceau médian, et, disions-nous, « tout le limbe est vascularisé par des rameaux du médian ». Cette disposition, disions-nous encore, est celle de la feuille végétative. C'est à tort que la légende portait « sépale analogue à la feuille végétative ». Il aurait fallu dire identique. Dans celle-ci, le faisceau Ma est ramifié, il peut émettre vers le haut un fort rameau près de sa région d'insertion sur le médian, et de nombreux rameaux distaux. Mais le schéma 11 peut parfaitement s'appliquer à la feuille végétative. Ce sépale ne mesure toutefois que 1,5 à 2 cm.

La feuille du *Convolvulus arvensis* est un peu particulière. Le pétiole comporte trois faisceaux, dont deux latéro-supérieurs très petits. De tels pétioles se rencontrent bien entendu ailleurs, par exemple chez des *Prunus* (où l'insertion est trifasciculée), mais, chez un *Prunus*, ces trois faisceaux passent dans la nervure médiane, formant une petite « chaîne folaire » (Dehay) sur laquelle s'insèrent les nervures pennées du limbe. La nervure médiane d'une feuille, en général, comporte ainsi un certain nombre de faisceaux. Au contraire, chez le *Convolvulus*, les trois faisceaux s'écartent en éventail, les latéraux (1 et 1′) longent les bords des oreillettes, s'anastomosent plus ou moins avec les faisceaux Ma et disparaissent. La feuille de l'*Aristolochia clematitis* L. montre une disposition comparable; ici le pétiole comporte cinq ou sept faisceaux qui s'écartent et émettent des rameaux dans le limbe.

Ces feuilles correspondent à des sortes de rachis épanouis dans leur partie supérieure, elles ressemblent à celles des Plantains à pétiole bien différencié (*P. palmata* Hook.). La feuille de l'*Alchemilla pubescens* Lam. par exemple, montre aussi une nervation assez semblable, mise à part l'existence de stipules. Chez l'*A. diplophylla* Diels, la région distale du rachis (au-dessus des faisceaux Ma) est réduite et celle située entre l'insertion des faisceaux Ma et la région d'écartement de 1 et 1′ subit une forte croissance longitudinale ([13]) (nos faisceaux Ma correspondent à ceux

marqués 1 et 1′ par Troll). Une telle réduction de la région distale se trouve d'ailleurs chez des *Quamoclit* (Convolvulacées).

Nous avons déjà mentionné ces feuilles de *Convolvulus* et *d'Aristolochia* par comparaison avec celle des Monocotylédones [3] et avec le carpelle [4].

Nous partageons tout à fait l'opinion de L. Plantefol quant à l'importance prise par la région centrale aux dépens des zones latérales dans le phyllome végétatif. L'ensemble du limbe des sépales 11 ou de la feuille végétative correspond à l'aire comprise entre les faisceaux 1 et 1′. Nous insistions sur l'irrigation des oreillettes puisque dans chaque cas elles reçoivent le faisceau le plus distal de la série.

Dans le même ordre d'idées, nous avons vu chez la Tulipe [3] que les lames latérales du tépale, comprises entre chaque faisceau pariétal (homologue de 1 ou 1′) et la marge du phyllome correspondent à l'hypertrophie de la région du carpelle située entre les pariétaux et la rangée marginale d'ovules (inclusivement). Les carpelles « tépalisés » fournissent une série d'intermédiaires montrant cette croissance intercalaire. De même, l'étamine (évidemment diplophylle) correspond, quant à sa lame dorsale (abaxiale), à la région centrale du tépale, mais les pariétaux ne s'y différencient que tératologiquement. La lame ventrale est ici surajoutée. La feuille végétative enfin a une structure comparable à celle du tépale, les faisceaux 1 et 1′ n'étant toutefois pas distincts par leur taille, et l'insertion étant différente (ceci, d'après la comparaison d'organes normaux, nous n'avons pas encore étudié d'intermédiaire entre tépale et phyllome végétatif). Chez le *Convolvulus*, assez curieusement, le nombre de faisceaux principaux diminue tandis que la surface du phyllome augmente.

Nous n'avions effectivement point précisé cela, nous voulions surtout montrer qu'on ne peut se fonder sur les différences de nombre de faisceaux ou de traces pour nier les homologies entre organes [5]. Le meilleur critère reste l'établissement d'une *série continue*, comme le note L. Plantefol. Précisons à ce sujet que cela doit être possible aussi entre feuille végétative et étamine et entre feuille végétative et carpelle, *en nous empressant d'ajouter qu'en fait les botanistes qui se sont occupés de tératologie ne l'ont pas encore fait avec la précision désirable.* Dans le cas de la Tulipe, les phyllomes floraux se transforment les uns les autres, du tépale au carpelle, et leur homologie entre eux ne paraît pas douteuse.

Pour le *Convolvulus*, nous ne disposions pas pour la corolle de stades si gradués que pour le calice, cependant la disposition atteinte dans des appendices déjà munis des oreillettes qui « signent » l'état végétatif est proche d'un stade intermédiaire des sépales. D'autre part, la transformation totale en feuille végétative a été décrite chez le *Merremia.* La présomption d'homologie est vraiment extrêmement forte.

Pour le gynécée du *Convolvulus*, nous avons figuré deux stades récemment [6], là encore nous manquons d'intermédiaires, quoiqu'on voit

apparaître les oreillettes, et que la paroi carpellaire prenne finalement la forme d'une petite feuille végétative, à pétiole trifasciculé, alors qu'elle est plurifasciculée à l'état normal. Malheureusement nous ne pouvons préciser comment disparaissent les « lames ovulaires ». L'androcée résistait à peu près totalement à la virescence, après sa séparation d'avec la corolle, et était très réduit.

Concernant le terme de soudure que nous défendions pour la corolle, *nous reconnaissons très volontiers le bien-fondé de l'argumentation de L. Plantefol.* On doit parler de pétales unis, concrescents congénitalement peut-être. L'expression de « croissance torale des cinq pétales » est aussi très bonne, alors que celle de « production de l'anneau initial », même s'il était précisé « ayant même valeur que les pétales » risquait, craignions-nous, de conduire à interpréter le tore produit comme ayant une valeur un peu différente de celle des parties libres. Il était marqué de façon différente des lobes terminaux. Mais c'était, nous le reconnaissons, pour signaler la particularité du *mode de croissance*, et non une différence de *signification morphologique* (« la croissance torale est marquée d'un barré vertical »).

Nous avions craint que cette vue ne nous ramène à des interprétations, pourtant bien postérieures à de Candolle, dans lesquelles la partie tubuleuse née par croissance torale est considérée comme d'essence différente ([7]). Bien entendu, *nous n'attribuons pas à L. Plantefol une telle interprétation.*

Il faut préciser la *signification morphologique* du tore produit par croissance torale. Il est ici *appendiculaire* et « *pentavalent* ». Ailleurs, il peut être univalent [spathe des Aracées, périanthe de l'*Aristolochia maurorum* L. et de l'*A. Clematitis* L. ([8])], bivalent, etc. Il peut être axial : le tore qui forme l'ovaire infère des Rosacées Pomoïdées ([9]) l'est sûrement à sa périphérie, puisque des feuilles se développent à l'occasion sur une Poire ou une Nèfle. Il y a là une croissance intercalaire de l'axe ne mettant en jeu que l'écorce ([10]). D'autre ovaires infères résultent du développement d'un tore appendiculaire plurivalent, qui peut tératologiquement isoler ses constituants. Le morphologiste ne saurait donc se contenter de la *constatation* d'une croissance torale secondaire. D'ailleurs, les phénomènes d'union congénitale aboutissent, pour les gynécées, à des dispositions très semblables à celles dues à des soudures vraies, post-génitales ([14]). L'union congénitale correspond probablement à un stade d'évolution plus avancé que la soudure (post-génitale). Quelques cas de soudure (post-génitale) de pétales sont connus ([15]).

Par conséquent, Goethe et De Candolle ont fait faire un très grand progrès à l'Organographie en précisant la *signification* des calices et corolles qu'on disait monosépales ou monopétales. N'ayant pas étudié l'ontogénie, ils ont effectivement employé un terme criticable. Une discussion ([11]) s'était élevée entre P. Bugnon et S. Buchet sur la notion de concrescence congénitale, dans laquelle les deux auteurs avaient d'ailleurs partiellement raison. Il semble en résulter que ce terme

est convenable, en précisant avec Buchet qu'il « ne saurait évoquer à aucun moment l'idée de soudure. Il est donc oiseux de chercher cette dernière dans le développement ontogénique : car si elle existait, la notion de concrescence congénitale s'effondrerait. Il est vrai que F. Bugnon [12] pense que celle-ci, qu'il réfute dans un cas concernant l'appareil végétatif, implique une soudure inapparente suivie de concrescence. Il nous semble que le « test » de la concrescence congénitale est la possibilité de croissance isolée, de « dialyse » tératologique.

Le terme de « croissance torale » est très bon si l'on précise la valeur du tore produit. Malheureusement, il a été créé par McLean Thompson, pour qui ces tores étaient tous des émergences axiales, vues qui n'ont guère reçu d'approbation. Ce serait cependant en effet une donnée à conserver des travaux de cet auteur.

En somme, nous avions en vue en citant L. Plantefol un point un peu différent de celui qu'il avait envisagé, non pas descriptif, mais interprétatif, et c'est à tort que nous avions confondu ces deux domaines. Il est indiscutable que le terme de soudure est mauvais, et que la terminologie de L. Plantefol est la meilleure, surtout compte tenu des éclaircissements apportés par lui.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) L. Plantefol, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 945.

(2) M. Guédès, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4530.

(3) M. Guédès, *Rev. gén. Bot.* (sous presse).

(4) M. Guédès, *Bull. Soc. bot. Fr.* (sous presse).

(5) Outre C. Sterling précédemment citée, *voir* les travaux anciens de A. Trécul. P. Ozenda (*Recherches sur les dicotylédones apocarpiques...*, Paris, 1949), note aussi les différences dans le mode d'insertion parmi les difficultés suscitées par la réduction du carpelle et de la feuille à un schéma commun.

(6) M. Guédès, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2064.

(7) D. Clos, *Mém. Acad. Sc. Toulouse*, 8e série, 1, 1879, p. 107; N. Boke, *Amer. J. Bot.*, 35, 1948, p. 413. On trouvera dans Clos un historique détaillé des observations organogéniques et des discussions glossologiques.

(8) J. W. Lorch (*Evolution*, 13, 1959, p. 415) montre, grâce à la tératologie, que le « périanthe » de l'*A. maurorum* correspond à une seule feuille végétative. La nervation de celui de l'*A. clematitis* est aussi très comparable à celle d'une feuille végétative (obs. pers.).

(9) K. Goebel, *Organography of plants...* (I. B. Balfour, trad.), 2, Oxford, 1905, p. 568-569. Il y a réellement « concrescence » (croissance des deux parties ensemble) de la cupule axiale et de la paroi ovarienne, car la zone de croissance s'étend sur l'axe floral et la base des carpelles. La cavité de la cupule est tapissée par la paroi carpellaire, le « fruit » comporte un tore monovalent externe axial et un tore pentavalent interne appendiculaire.

(10) V. Puri, *Phytomorphology*, 2, 1952, p. 122.

(11) P. Bugnon, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 75, 1928, p. 25; S. Buchet, *Ibid.*, p. 733; P. Bugnon, *Ibid.*, p. 740; S. Buchet, *Ibid.*, p. 748. Pour P. Bugnon, « union » n'est pas très différent de « soudure » (p. 741).

(12) F. Bugnon, *Bull. Soc. bot. Fr.*, *Mémoires*, 1963, p. 92.

(13) W. Troll, *Planta*, 15, 1932, p. 355.

(14) W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 98, 1951, p. 403.

(15) D. Hartl, *Abhandt. Math.-Naturw. Kl. Akad. Wiss. Litt. Mainz*, 1957, no 2, p. 53.

(11, *rue Edgar-Quinet, Tours, Indre-et-Loire.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de substances de croissance dans le Caryopse immature de Sorgho révélées par culture* in vitro *de tissus végétaux*. Note (*) de M. **Georges Nétien**, présentée par M. Roger gautheret.

Des extraits de semences immatures de Sorgho, donnent une prolifération du parenchyme vasculaire de Topinambour cultivé *in vitro*. Après séparation non auxinique, une fraction s'est révélée active sur cette croissance.

Nous avons montré dans différentes communications l'action stimulante d'un extrait de Caryopse de maïs immature sur des cultures de tissus [(1) à (4)].

Poursuivant nos recherches, sur un nouveau matériel, nous nous sommes demandé dans quelle mesure, la semence immature du Sorgho donnerait des résultats semblables.

Il s'agit d'un Sorgho hybride nain, précoce, var. NK n° 3.009 dont les semences récoltées au début de la maturité laissent exsuder, lorsqu'on les presse, un liquide latescent, incorporé par la suite dans les milieux de culture.

Comme l'a démontré R. J. Gautheret (4), le parenchyme vasculaire du tubercule de Topinambour, récolté en hiver, se prête bien à cette expérimentation. En effet, celui-ci ne peut se développer sans apport de substances auxiniques; l'incorporation d'extraits biologiques peut être étudiée dans ces conditions.

Le milieu de base était celui de Heller, comprenant des solutions minérales d'éléments plastiques et oligodynamiques avec 0,8 % de gélose et 5 % de glucose. A partir de cette base, nous avons préparé plusieurs séries de cultures, soit :

— une série témoin sans acide indolyl-acétique (AIA) ni extrait de Sorgho;

— une série avec acide indolyl-acétique à la concentration de 10^{-6};

— une série sans hormone comprenant des doses croissantes d' « extrait de Sorgho » : 10, 5 et 1 %.

Tous ces milieux ont été stérilisés puis ensemencés de fragments de tubercules de Topinambour, prélevés à l'aide d'un trocard et pesant en moyenne 120 mg.

Douze tubes par série furent utilisés. Au bout de 30 jours de culture, dans une salle climatisée à + 23°, éclairée par alternance de 8 h, avec lampe Phytor LF 40 W, les fragments furent pesés et l'accroissement calculé par différence entre le poids initial et le poids final (poids frais —

poids sec). Les résultats expriment la moyenne d'accroissement en milligrammes par colonie.

TABLEAU I.

	Accroissement pondéral (mg/cal).		% d'augmentation par rapport au témoin.	
	Poids frais.	Poids sec.	Poids frais.	Poids sec.
Témoins sans AIA	193	55	0	0
Témoins + AIA. 10^{-6}	986	126	+410	+129
Lait de Sorgho 10 %	856	124	+340	+127
» » 5 %	711	98	+267	+ 78
» » 1 %	616	79	+218	+ 43

Ce premier résultat traduit une activité de l'extrait de Sorgho, vérifiée par la suite sur plusieurs prélèvements et dans des conditions de conservation différentes, soit : par lyophilisation, par addition d'alcool ou par conservation à — 25°C.

TABLEAU II.

	Poids frais.	Poids sec.
Témoins sans AIA	154	49
Témoins + AIA. 10^{-6}	1232	176
Lait de Sorgho à 5 % lyophilisé	618	99
» » » conservé avec alcool	516	82
» » » à — 25°C	601	107

Comme nous avons pu le vérifier le « lait de Sorgho » possède un complexe auxinique auquel serait due l'activité constatée.

Afin de préciser la présence de substances différentes de l'acide indolylacétique, le lait de Sorpho a été séparé, en diverses fractions, suivant la technique de G. Beauchesne (5) sur une colonne d'échangeurs mélangés. Nous avons utilisé pour cela un mélange d'échangeurs forts : permutite A 300 D et permutite C 50 D, qui, après passage de l'extrait alcoolique de lait de Sorgho lyophilisé permet d'obtenir un *filtrat neutre*. L'élution par le bicarbonate d'ammonium à saturation donne l'ensemble des acides et bases organiques. Puis un fractionnement de cet éluat sur un échangeur acide (permutite C 50 D) donne un filtrat constituant la *fraction acide* (acides organiques dont les auxines acides) et par élution par NH_4OH, 2 N un éluat ammoniacal constituant la *fraction basique* et comprenant les bases organiques et les acides aminés.

Chaque fraction est ensuite évaporée sous vide à faible température en ayant soin d'éliminer toute trace d'ammoniaque, reprise par de l'eau, neutralisée à pH 6, soit par NaOH, soit par HCl, N puis ramenée à un volume déterminé. Une partie de chacune de ces fractions est incorporée au milieu de Topinambour avec ou sans acide indole acétique, de manière à obtenir une concentration finale correspondant à 10 % de lait de Sorgho.

Les résultats sont les suivants (en mg/cal).

	Poids frais.	Poids sec.
Témoins sans AIA	176	50
Fraction acide sans AIA	370	100
» basique sans AIA	895	124
» neutre sans AIA	880	152
Témoins + AIA. 10^{-6}	1081	159
Fraction acide + AIA. 10^{-6}	1475	236
» basique + AIA. 10^{-6}	1343	175
» neutre + AIA. $^{-6}$	973	180

Cette expérience indique que les fractions dans lesquelles l'auxine a été éliminée ont une activité sur les proliférations de parenchyme vasculaire de Topinambour. Nous cherchons à en déterminer la nature chimique.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) G. NÉTIEN, G. BEAUCHESNE et CH. MENTZER, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 92.

(2) G. NÉTIEN et G. BEAUCHESNE, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1306.

(3) G. NÉTIEN et G. BEAUCHESNE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1026.

(4) R. J. GAUTHERET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 123.

(5) G. BEAUCHESNE, *Thèse Docteur ès-sciences*, Paris, 1961.

(Laboratoire de Botanique et de Cryptogamie de la Faculté de Médecine et Pharmacie, 8, avenue Rockefeller, Lyon, Rhône.)

ZOOLOGIE. — *Un remarquable genre de Tardigrades des sables coralliens de Nouvelle-Calédonie.* Note (*) de M. CLAUDE DELAMARE DEBOUTTEVILLE et Mme JEANNE RENAUD-MORNANT, transmise par M. Albert Vandel.

Les Tardigrades marins, qui sont les plus primitifs de ce groupe de Pararthropodes, portent en général la marque de la relative homogénéité du groupe sur lequel se greffent quelques spécialisations. Le genre *Florarctus* n. g. est, au contraire, caractérisé par des caractères étonnants à l'échelle de l'ensemble du groupe. Deux espèces ont été récoltées dans les sables détritiques coralliens des côtes de Nouvelle-Calédonie, dans le cadre de la Mission Singer-Polignac (1).

GENRE *Florarctus*, N. G. — Halechiniscidé dont le corps porte de larges expansions aliformes lobées, latérales et postérieures, recouvrant plus ou moins les pattes. Pattes rétractiles portant quatre doigts pourvus de griffes bifides et d'éperons de soutien. L'appartenance familiale confirme la totalité des caractères de la famille. Générotype : *Florarctus heimi* n. sp.

Florarctus heimi, N. SP. (2). — *Diagnose.* — Cette espèce mesure 400 μ de long, lobe caudal compris. La tête est massive et porte des cirres céphaliques distribués comme chez *Halechiniscus*. Cirres assez courts, 25 μ; cirres médians externes, 50 μ; cirres médians internes, 20 μ; cirre médian impair 35 μ. La clava est très importante et mesure jusqu'à 180 μ. Ces cirres sont maintenus dans des pédoncules cylindriques ayant l'aspect de gaines.

La bouche est située très en arrière du cirre médian interne, en position très postérieure.

Les expansions aliformes de la cuticule sont particulièrement développées chez cette espèce. Leur surface est au total supérieure à la surface du corps. Les expansions latérales sont au nombre de 4. Les latérales antérieures sont d'une dimension double des postérieures.

L'expansion caudale se divise en deux lobes par une large échancrure médiane. Chacune porte deux longues pointes (200 μ) et trois lobes aigus de chaque côté.

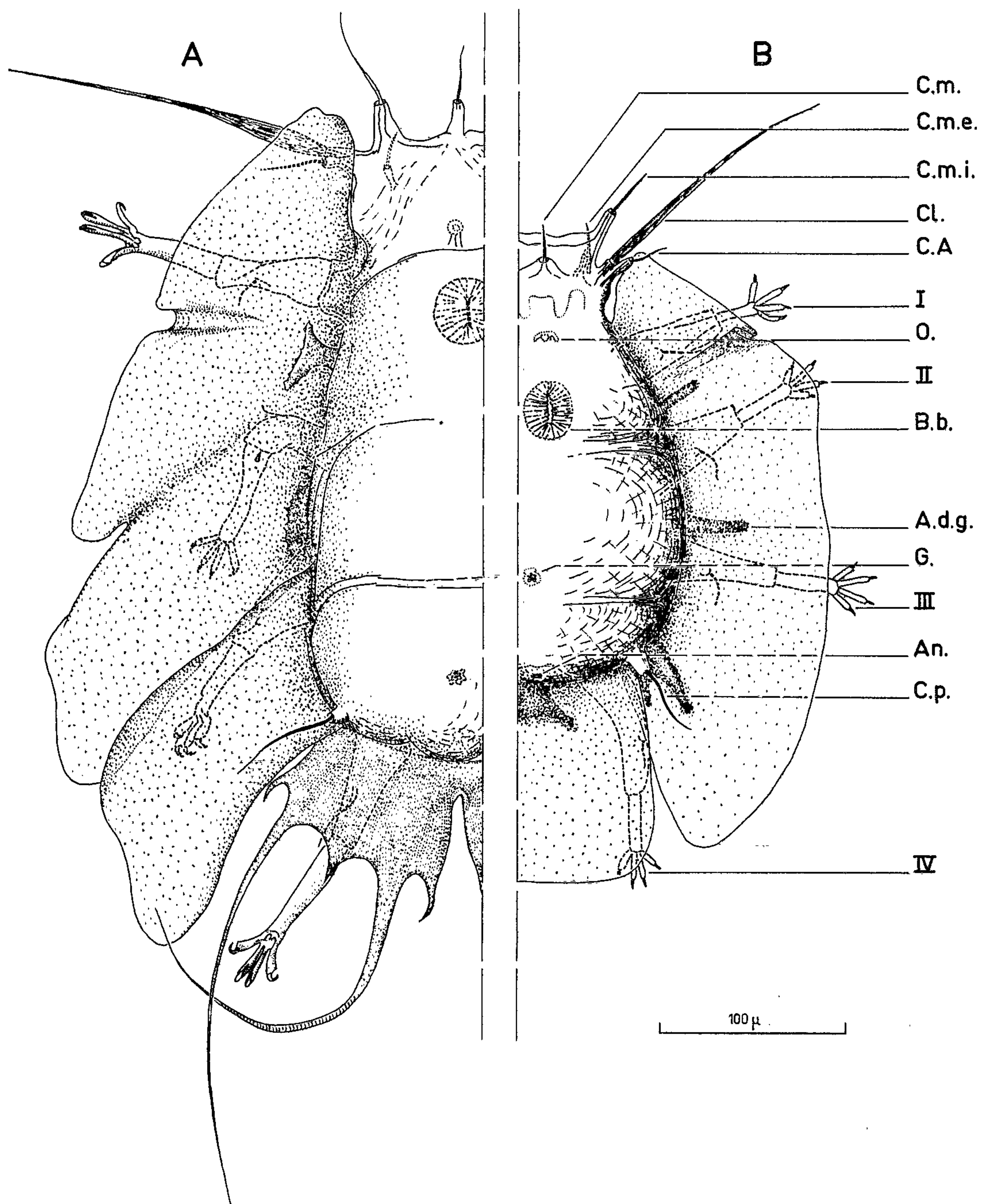
Au-dessus de l'expansion caudale la cuticule porte deux mamelons avec les cirres post-dorsaux (40 μ).

Notons qu'on observe sous les lobes latéraux antérieurs et postérieurs de forts épaississements ventraux qui annoncent incontestablement ceux que nous retrouverons dans l'espèce suivante. Toutefois leur individualité est beaucoup moins nette.

L'anus est situé dans la partie postérieure du corps et le gonopore situé plus en avant et en position ventrale est entouré par six replis.

Les pattes présentent une très grande originalité et une grande complexité, les griffes étant différenciées selon les pattes et selon les doigts.

Elles sont rétractiles et peuvent se télescoper jusqu'à la moitié de leur longueur. Ainsi que chez *Halechiniscus subterraneus* Renaud-Debyser, on observe une soie sur chaque patte, située sur la portion non rétractile.



A. *Florarctus heimi* n. sp. — B. *Florarctus salvati* n. sp.
C. m., cirre médian; C. m. e., cirre médian externe; C. m. i., cirre médian interne; Cl., clava; C. A, cirre A; I, II, III, IV, les quatre paires de pattes; O., orifice buccal; B. b., bulbe buccal; A. d. g., appendice en doigt de gant; G., gonopore; An., anus; C. p., cirre postérieur.

Les doigts sont d'inégales longueurs. Les doigts externes sont plus courts et plus larges que les doigts médians. Ils sont soutenus par des bâtonnets et des sclérites.

Les griffes des doigts internes sont plus petites et plus fines que celles des doigts médians. Toutes les griffes possèdent un éperon médian externe s'insérant dans le doigt.

Griffes des doigts médians. — Sur la patte I les griffes (7 μ) sont bifides dans leur partie distale, portant deux dents de taille égales. Sur les pattes II et III, l'une des dents est plus petite que l'autre. Sur la patte IV, enfin, l'une est réduite en épine très fine.

Griffes des doigts externes. — Elles sont beaucoup plus massives. En plus de l'éperon médian, l'extrémité distale est formée d'un article qui se referme sur une pointe, le tout donnant l'aspect d'une pince très imparfaite (10 à 12 μ).

Florarctus salvati, N. SP. ([3]). — Plus petite (*fig.* 1 B), 250 μ au total. Diffère par la forme et le nombre des expansions aliformes (*fig.* 1 B). Pas de lobes sur l'expansion caudale.

CONCLUSIONS. — *Florarctus* n. g. appartient à la famille des Halechiniscidés qui sont tous marins. Il est sans doute voisin de *Artinarctus* Schulz ([4]) des mers du Nord de l'Europe, mais ses expansions ne sont pas caduques. Une meilleure connaissance des mers australes permettra sans doute de trouver d'autres espèces remarquables de ce groupe très original.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) B. SALVAT, *Cahiers du Pacifique*, 6, 1964, p. 77-119.

([2]) Cette espèce est dédiée au Professeur Roger Heim, Directeur du Muséum National, organisateur de la Mission Singer-Polignac.

([3]) Espèce dédiée à M. Bernard Salvat, Maître assistant au Muséum National, récolteur de ce remarquable matériel.

([4]) CL. DELAMARE DEBOUTTEVILLE, *Biologie des eaux souterraines littorales et continentales*, Hermann, 1960, 740 pages.

(*Laboratoire d'Anatomie et Histologie comparées de la Sorbonne*
et *Laboratoire d'Écologie générale du Muséum*,
4, *rue du Petit-Château, Brunoy, Seine-et-Oise.*)

PROTISTOLOGIE. — *Ultrastructure comparée des axopodes chez deux Héliozoaires des genres* Actinospherium *et* Raphidiophrys. Note (*) de M. **Raymond Hovasse**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

On sait depuis M. Schultze (1863) et K. J. Carter (1864), que l'axopode de ces Protistes comporte un axe réfringent et élastique, entouré d'une couche fluide, généralement anhiste. L'axe pénètre seul dans le cytoplasme, alors que la couche corticale se continue avec l'ectoplasme superficiel. A la suite d'une excitation, le pseudopode se rétracte, parfois très vite, et les deux constituants deviennent indistincts. Dans l'ordre des Centrohélidiens, auquel appartient *Raphidiophrys*, les axes convergent sur un grain central, reconnu par Schultze en 1874, et interprété ensuite comme centrosome par Schaudinn (1896). C'est le « centroplaste » de Dobell (1917).

Les recherches de microscopie optique ont ajouté quelques précisions sur le stéréoplasme, constituant de l'axe pseudopodique, et sur le rhéoplasme, qui l'entoure, mais les interprétations ont varié, surtout concernant le stéréoplasme. Il est fibrillaire pour Doflein (1916) et pour Schmidt (1945), mais tubulaire pour Roskin (1925) et pour Söderström (1928). Si Zuelzer (1909), Dobell (1917) et Villeneuve (1937) sont bien du même avis que Schaudinn sur le centroplaste, C. Stern (1924) et Bělăr (1926), lui refusent la qualité de centrosome.

La microscopie électronique doit lever ces incertitudes : deux tentatives ont été faites en vue de cette fin : l'une due à Wohlfahrt-Bottermann et Krüger (1954), Wohlfahrt (1959) ([1]), n'a fait que confirmer la nature fibrillaire du stéréoplasme. L'autre, plus récente (1960) n'a guère fait mieux, ses auteurs, Anderson et Beams ([2]), n'ayant pas assez tenu compte de la sensibilité des Héliozoaires vis-à-vis des ébranlements. Leurs fixations ont été réalisées après centrifugation du matériel vif. On sait pour-

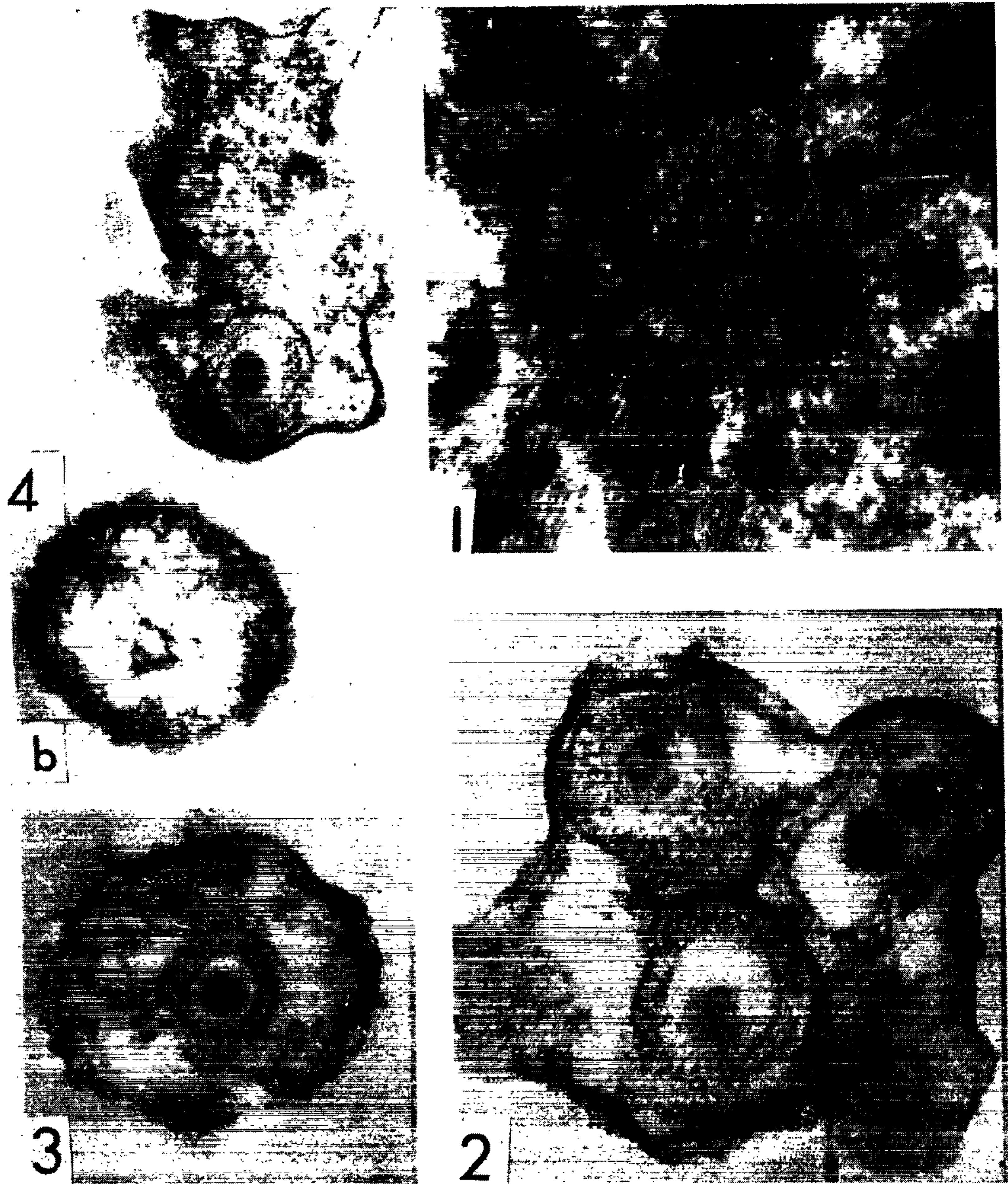
Explication des Figures.

Toutes fixations : acide osmique 2 %; inclusions : Epon. Elmiskop I.

Fig. 1. — *Raphidiophrys elegans*. Coupe transversale du stéréoplasme d'un axopode, au niveau du centroplaste : faisceau de fibrilles tubulaires, en coupe légèrement oblique (G × 80 000.)

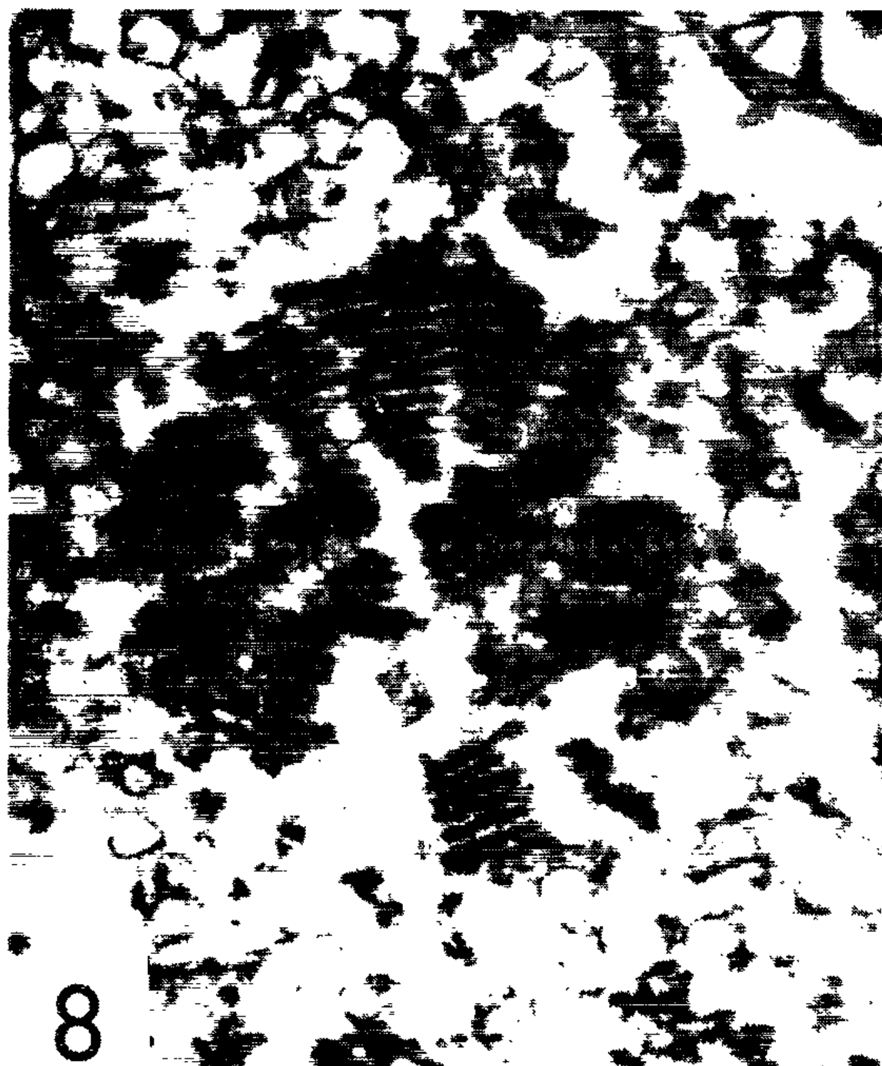
Fig. 2, 3 et 4 *a*. — *R. elegans*, coupe d'axopodes étendus, à l'extérieur de la cellule. Noter le ou les tubes axiaux, avec leur paroi et leur contenu. — Fig. 4 *b*, section d'un pseudopode en rétraction : la structure tubulaire a disparu (G × 50 000.)

Fig. 5. — *R. elegans*, section passant par le centre d'un centroplaste : aire claire centrale contre laquelle butent les stéréoplasmes. Milieu spumeux, pas de centriole. (G × 60 000.)

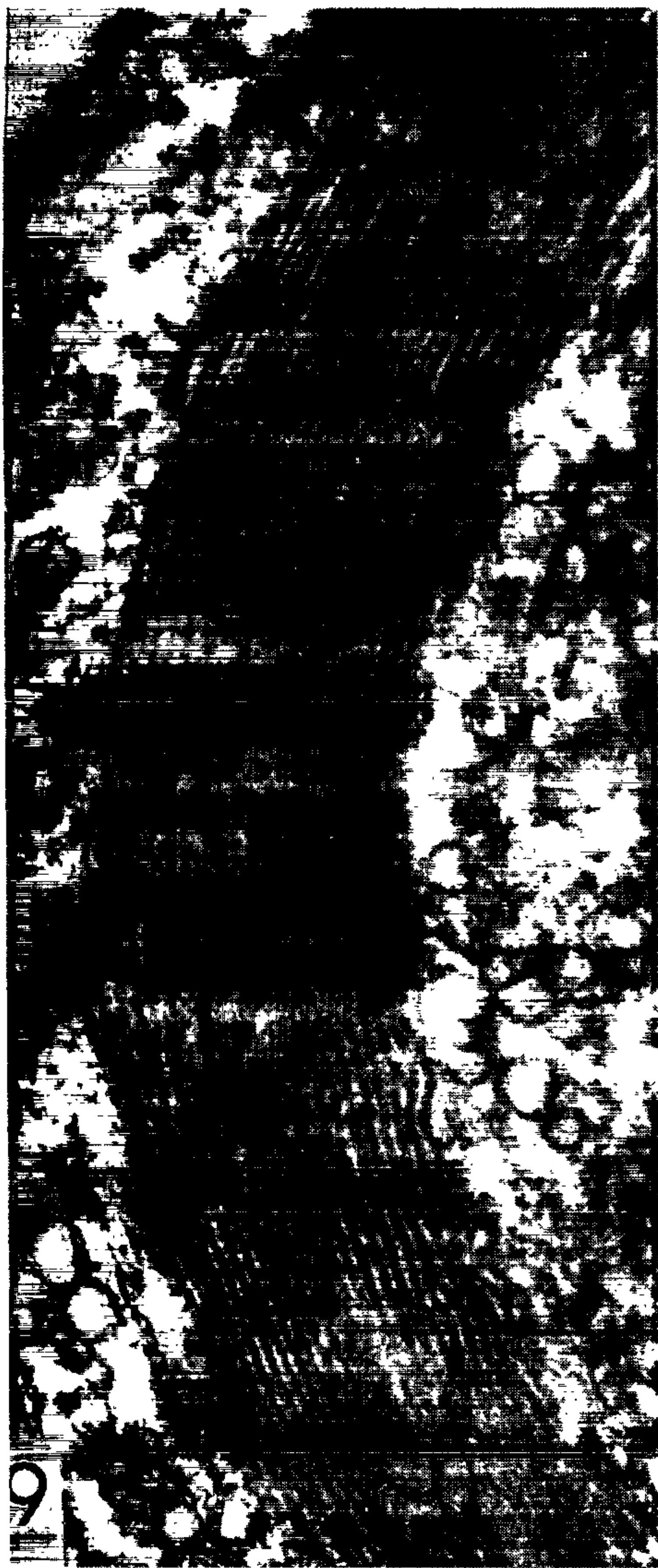

4
b
1
3
2


5


6


8


7


9


10


11

Fig. 6. — *Actinospherium eichhorni*, cylindre stéréoplasmique d'un axopode coupé au-dessus de sa base : le tube axial est bien visible; il y a 15 tours de la membrane constituante. (G × 50 000.)
Fig. 7. — *A. eichhorni*, base même de l'axopode, avec les travées cytoplasmiques qui l'amarrent. *En haut*, une portion d'un noyau. (G × 35 000.)
Fig. 8. — *A. eichhorni*, stéréoplasme d'un pseudopode, avec les ruptures longitudinales, et le rhéoplasme avec extérieurement ses grandes vacuoles. (G × 50 000.)
Fig. 9. — *A. eichhorni*, coupe en long du cylindre stéréoplasmique, montrant sa flexibilité. (G × 50 000.)
Fig. 10 et 11. — *A. eichhorni*, coupes de pseudopodes, à deux niveaux différents : les fragments d'axe forment des fibres irrégulières. Grandes vacuoles du rhéoplasme. (G × 42 000.)

tant, en particulier grâce à Pénard (1904), que les excitations mécaniques provoquent la rétraction des pseudopodes. Or l'expérience prouve que cette rétraction en modifie, ou même en supprime l'ultrastructure. Pour juger de cette dernière, il faut laisser les organismes au repos jusqu'à extension complète, puis les couvrir brusquement de fixateur. Ces précautions permettent de constater les faits suivants.

Chez *Raphidiophrys elegans* Hertwig et Lesser, le stéréoplasme, au niveau du centroplaste, est fait de fibrilles tubulaires, en un faisceau dense, de contour extérieur polygonal (*fig.* 1). La disposition des fibrilles fait penser à un réseau cristallin. Chaque fibrille mesure une centaine d'angströms de diamètre; sa longueur est indéterminée, mais de l'ordre du micron. En s'écartant du centre, les faisceaux divergent, le nombre des fibrilles diminue, elles perdent leur contact mutuel et leur disposition régulière.

L'étude des axopodes dégagés de la cellule offre un aspect inattendu : leur stéréoplasme est devenu tubulaire, fait de un à quatre tubes parallèles, plus ou moins serrés les uns contre les autres (*fig.* 2, 3, 4 *a*). Chacun mesure environ 0,6 μ de diamètre externe, la lumière 0,4 μ. Le diamètre total du pseudopode est variable selon le niveau, mais peut atteindre 2 μ à sa base. La paroi des tubes est faite de couronnes de sphérules plus ou moins concrescentes, empilées les unes sur les autres. En section longitudinale tangente, la paroi du tube est marquée de stries longitudinales irrégulières. La lumière de ces tubes est rarement libre, mais renferme le plus souvent une matière amorphe assez opaque aux électrons.

Mais il arrive que, dans un secteur voisin d'un même individu, les coupes des axopodes ne sont plus centrées par des tubes, ont une section plus nettement circulaire, avec bords crénelés, et une couche corticale granuleuse (*fig.* 4 *b*). Il est possible que cet aspect soit lié à la rétraction des axopodes. On peut suivre celle-ci au contraste de phase : en moins d'une seconde, le stéréoplasme disparaît dans le pseudopode, en s'écoulant vers sa base qui s'élargit. Le rhéoplasme est plus long à disparaître : Il y a donc un moment où le pseudopode en rétraction n'a plus d'axe.

Sur coupes, en microscopie électronique, après rétraction, on ne trouve plus trace des pseudopodes, et le centroplaste n'est plus qu'un massif homogène sans la moindre structure, mais opaque aux électrons. Entre ces stades, il paraît exister de nombreux intermédiaires : structure cristalline des faisceaux de fibrilles irrégulière, fibrilles perdant leur netteté, et qu'il est vraisemblable d'interpréter comme les indices de transformations du stéréoplasme en cytoplasme ordinaire, ou réciproquement, ainsi que l'ont admis Doflein, puis Schmidt.

En ce qui concerne le centroplaste lui-même, j'en ai examiné plus de cent coupes, pensant, dans le grain colorable que montre si nettement la microscopie optique, mettre en évidence un centriole. Toutes ces recherches ont été vaines : dans les coupes les plus exactement médianes (*fig.* 5), on trouve une aire sphérique plus claire que le reste, et qui paraît spumeuse. Il n'y a ni fibrilles doubles, ni triples, ni aucune ordonnance pouvant faire penser à un centriole.

Je crois donc pouvoir affirmer que ce centroplaste n'est pas un centrosome.

Chez *Actinospherium eichhorni*, l'ultrastructure, qui a échappé jusqu'alors aux observateurs, s'est révélée fort différente. Rappelons que, chez ce type, les axopodes se terminent isolément dans le cytoplasme sans relations avec les noyaux.

A son origine, le stéréoplasme est constitué par un cylindre plein, à ultrastructure concentrique (*fig.* 6). Il évoque un ressort de pendule, dont la lame, épaisse de 200 Å environ, s'enroule autour d'un axe tubulaire étroit. Elle fait ainsi de 14 à 16 tours, l'écart entre chacun d'eux ne dépassant pas 100 Å. A la base même du cylindre s'insèrent des travées cytoplasmiques rayonnantes qui l'amarrent dans la matière ambiante, plutôt dirigées vers les constituants cytoplasmiques que vers le noyau (*fig.* 7).

Ce cylindre se continue vers l'extérieur sans réduction de son diamètre, mais, au fur à mesure qu'on se rapproche de la membrane cellulaire, il apparaît au niveau de son écorce, et selon ses génératrices, des fentes qui progressivement gagnent l'axe (*fig.* 6, 8, 9), s'unissent, et décomposent le cylindre en secteurs longitudinaux indépendants : on les retrouve hors de la cellule, dans les pseudopodes, même détachés de celle-ci, et ils peuvent en imposer alors pour un faisceau de fibres, mais lâche, et qui n'est pas formé par des fibrilles (*fig.* 10 et 11).

La constance de ces fissures et ruptures longitudinales constatées dans le stéréoplasme laisse penser qu'il ne s'agit pas d'artefacts. D'un autre côté, il faut noter qu'après les précautions prises avant nos fixations, nous n'avons pas obtenu chez cet *Actinospherium*, de figures de rétraction comparables à celles montrées par le Centrohélidien : la structure cylindrique du stéréoplasme présente certainement une stabilité, et probablement aussi une rigidité plus élevées que les siennes.

La Systématique oppose Actinophryidiens et Centrohélidiens : l'étude que nous venons de faire de leurs axopodes accentue nettement cette

opposition en montant combien les ultrastructures sont différentes. Il sera intéressant de voir si cette opposition se retrouve entre d'autres genres d'Héliozoaires.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) K. E. Wohlfahrt-Bottermann et F. Krüger, *Protoplasma*, 43, 1954, p. 177-191; K. E. Wohlfahrt, *Zoolog. Anz.*, 163, 1959, p. 1-10.

(2) E. Anderson et H. W. Beams, *J. Protozool.*, 1, 1960, p. 190-199.

(*Centre de Biologie cellulaire,*
1, *avenue Vercingétorix, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

PROTISTOLOGIE. — *Observations sur l'ultrastructure des trophozoïtes de Myxosporidies*. Note (*) de MM. **Jiri Lom** et **Pierre de Puytorac**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Une intense activité de pinocytose a été relevée sur certains plasmodes. Des trabécules cytoplasmiques fibrillaires ont une importance variable selon les espèces. Le chondriome de *Myxidium* se singularise par le gonflement de la pseudomatrice. La création de couples de cellules germinales précède la sporogenèse.

Un seul article a paru jusqu'alors sur l'ultrastructure des trophozoïtes de Myxosporidies [1], et portant uniquement sur *Sphæromyxa sabrazesi* de l'Hippocampe. Au cours d'une étude sur *Henneguya psorospermica* (des branchies de *Perca fluviatilis*) *Myxobolus* sp. et *Zschokella nova* (des branchies et de la vésicule biliaire de *Rutilus rutilus*) *Myxidium lieberkühni* (de la vessie urinaire d'*Esox lucius*) nous avons pu faire, sur l'ultrastructure des plasmodes, certaines observations que nous relatons ici.

Bien que des ingestions occasionnelles d'hématies de l'hôte aient été signalées dans quelques cas, les espèces de Myxosporidies cœlomiques ou intratissulaires sont généralement considérées comme osmotrophes, sans qu'aucune précision ne soit connue sur les processus de nutrition. Or, une intense activité de pinocytose y paraît un phénomène fréquent. Le plasmode d'*H. psorospermica*, par exemple, est localisé dans les capillaires sanguins des lamelles branchiales. A l'endroit parasité, la lumière des vaisseaux est très dilatée, et les cellules endothéliales sont considérablement distendues. Entre leurs membranes et le plasmode n'existe qu'un espace étroit (*fig.* 1) en grande partie comblé par une couche de substance agglomérée, adhérente à la membrane plasmatique du tropho-

Explication des Figures.

Planche I.

Fig. 1. — Portion d'un plasmode de *Henneguya psorospermica*, montrant la membrane du plasmode (*m*), l'épiplasme à structure finement granulaire (*p*), les invaginations de la membrane avec vésicules de pinocytose (*v*), le cytoplasme périphérique riche en canalicules du réticulum endoplasmique (R) contenant des inclusions (flèches). H, cellule endothéliale de l'hôte; S, matériel intercellulaire aggloméré contre la membrane du plasmode; M, mitochondries. (G × 28 000.)

Planche II.

Fig. 2. — Chondriocontes de *Myxidium lieberkühni*, avec gonflement de la pseudomatrice (*p*) et forte osmiophilie de la matrice (M). I, inclusions tubulaires. (G × 50 000.)

Fig. 3. — Mitochondries de *M. lieberkühni*, avec transformation en structures myéliniques. (G × 45 000.)

Fig. 4. — Périphérie d'un plasmode de *Myxobolus* sp., montrant les invaginations de pinocytose (flèches) de la membrane (*m*). M, membrane de la cellule de l'hôte. (G × 15 000.)

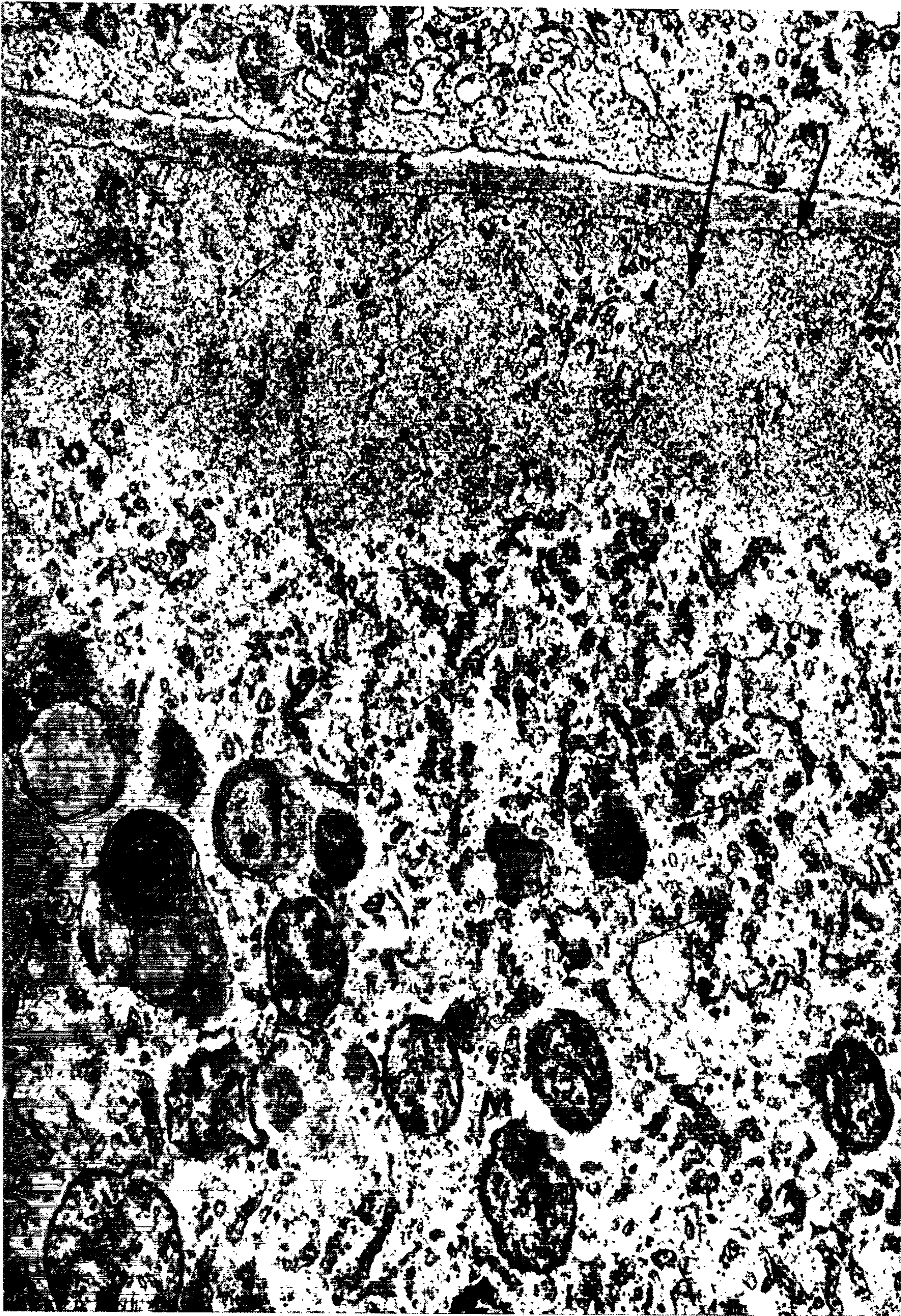


PLANCHE II.







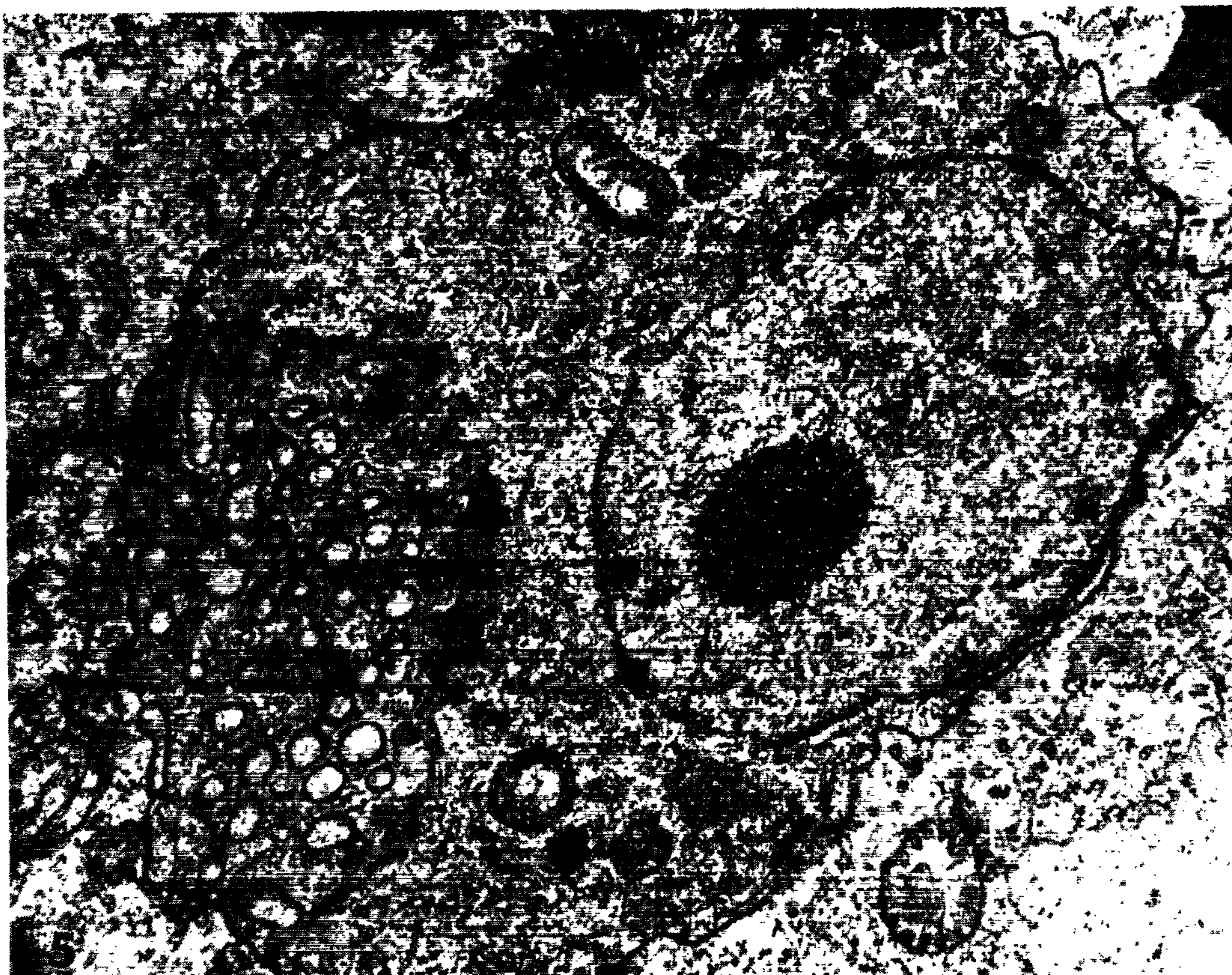
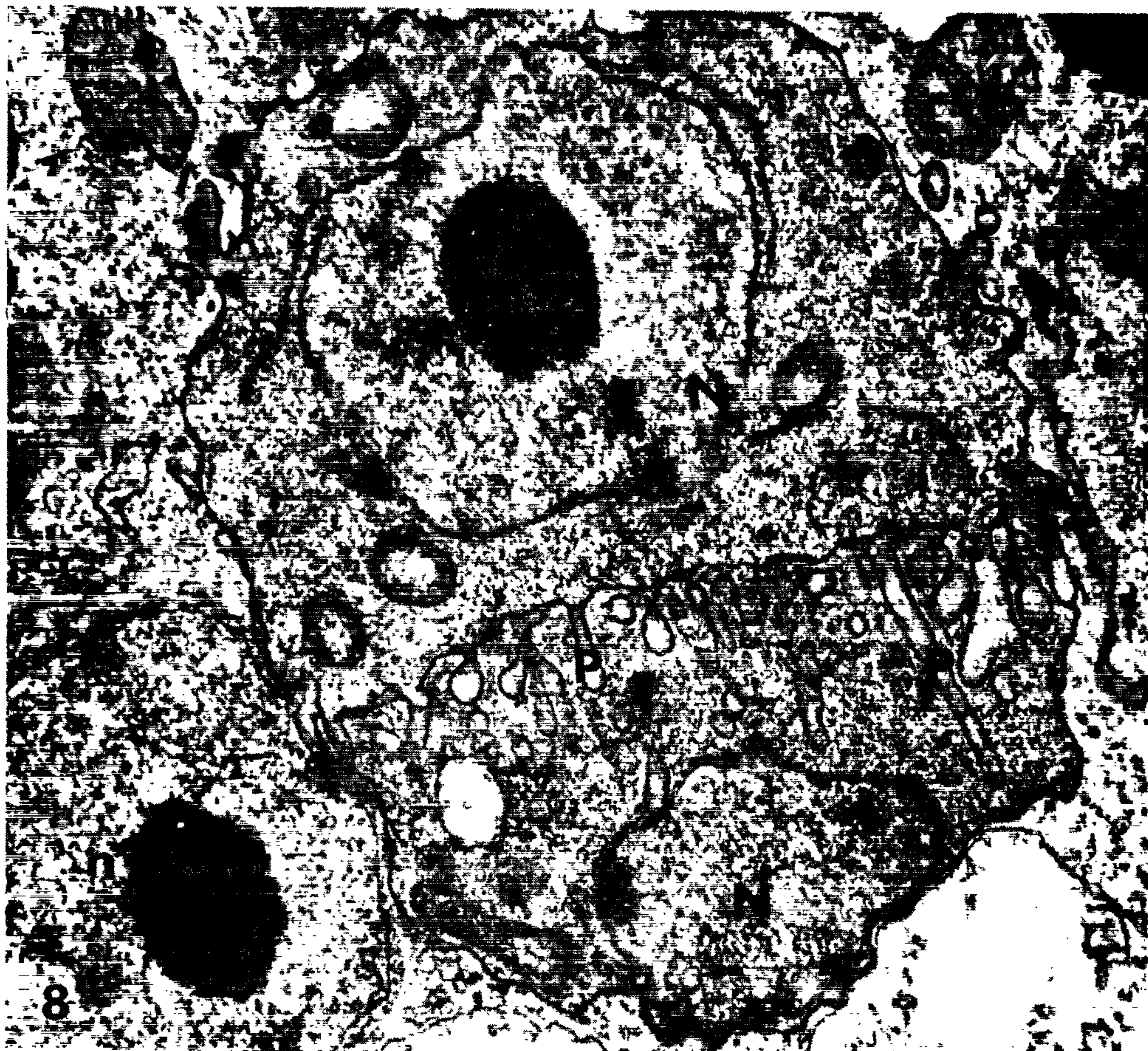






PLANCHE IV.



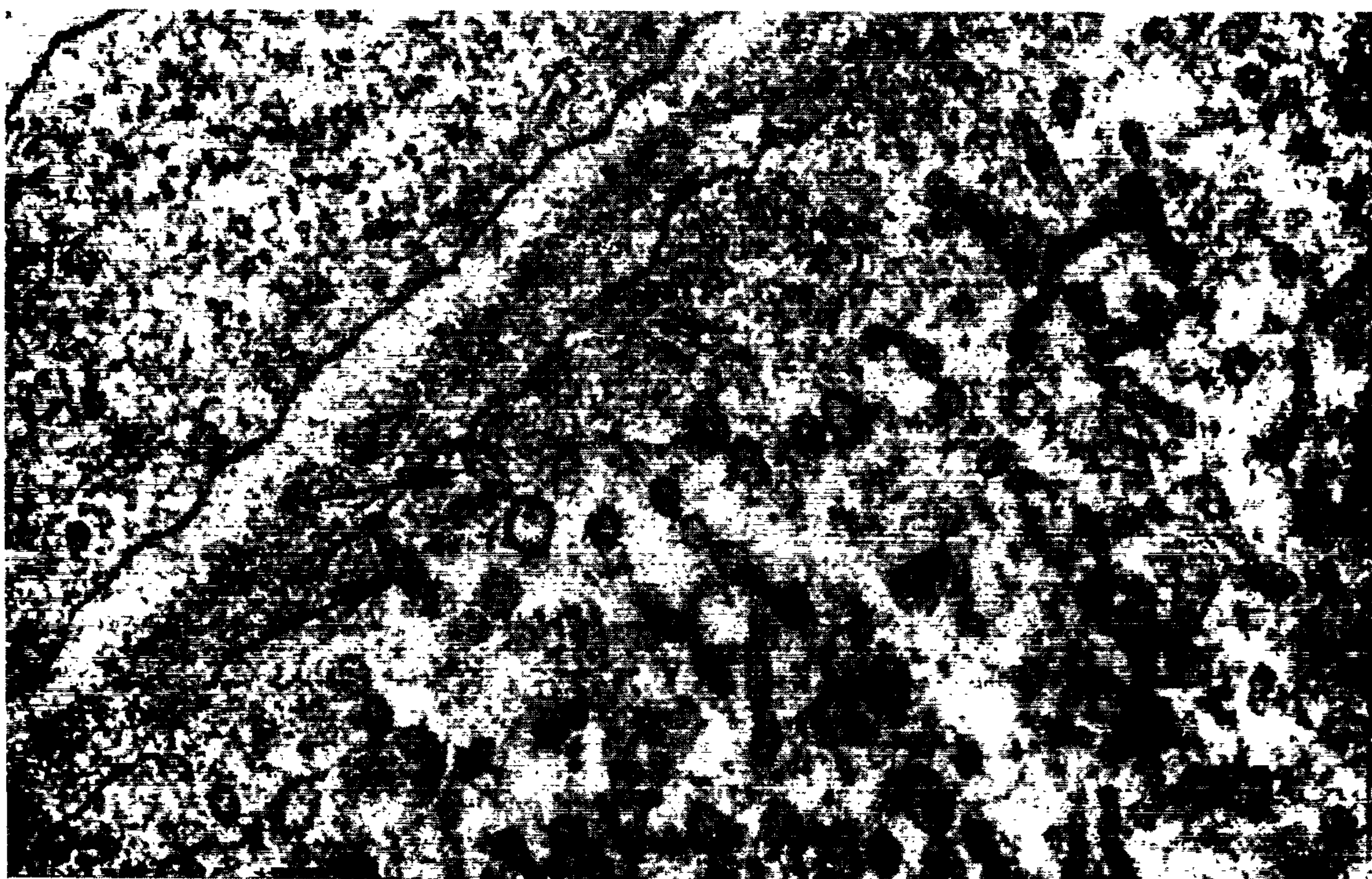


Planche III.

Fig. 5. — Union de deux cellules germinales chez *Zschokella nova*. On remarque la pénétration des pseudopodes (P) coupés transversalement de l'une des cellules, dans le cytoplasme de l'autre. (G × 20 000.)

Fig. 6. — Mitochondries de *M. lieberkühni* avec matrice lamelliforme. (G × 49 000.)

Fig. 7. — Faisceau *fibrillaire* de *M. lieberkühni*. (G × 32 000.)

Planche IV.

Fig. 8. — Union de cellules germinales chez *Zschokella nova* montrant la pénétration des pseudopodes (P) de l'une dans le cytoplasme de l'autre. N, noyau des cellules germinales, *n*, noyau végétatif du plasmode. (G × 20 000.)

Fig. 9. — Invagination (flèche) de pinocytose de la membrane du plasmode de *H. psorospermica*. G × 69 000.)

zoïte, qui est elle-même peu épaisse (100 Å environ). Au-dessous d'elle, s'étale l'ectoplasme des anciens auteurs, qui apparaît formé d'une première strate hyaloplasmique dense, à structure finement granulaire, sus-jacente à une couche plus épaisse (3 à 6 μ) de cytoplasme, contenant de nombreuses vésicules de pinocytose et d'abondants canalicules du réticulum endoplasmique. Au-delà vient la masse endoplasmique avec les noyaux végétatifs, les cellules germinales, les sporoblastes.

Sur toute son étendue, la membrane du parasite s'enfonce en de très nombreuses invaginations (*fig.* 1 et 9), dirigées perpendiculairement à la surface, plus ou moins profondément, et qui, dans les descriptions antérieures, ont été souvent tenues pour des fibrilles. En fait, ces invaginations libèrent des vésicules, parfois disposées en chapelets. D'autre part, dans ce cytoplasme périphérique, les cavités du réticulum endoplasmique (*fig.* 1) ont un contenu dense, riche en inclusions dont le pourtour, généralement circulaire, est plus contrasté que le centre. Ainsi le matériel de l'espace intercellulaire (hôte-parasite) se trouve entraîné par pinocytose dans le cytoplasme du plasmode, où il passe dans les cavités du réticulum.

Des observations similaires ont été renouvelées sur les trophozoïtes de *Myxobolus* (*fig.* 4), dont la membrane est également peu distante (900-1000 Å) des cellules de l'hôte. Il est à remarquer, par contre, que très peu de cas de pinocytose ont pu être notés sur le plasmode de *Myxidium lieberkühni*, qui est libre dans le liquide de la vessie urinaire. Cependant, comme l'intensité de la pinocytose varie avec le stade de développement des trophozoïtes, il est possible qu'à un moment autre que celui de notre prélèvement, la pinocytose y aurait été importante.

Des trabécules de fibrilles cytoplasmiques sont inégalement répandus selon les espèces de trophozoïtes considérés. Alors que les faisceaux fibrillaires sont rares chez *H. psorospermica*, ils sont abondants chez *M. lieberkühni* (*fig.* 7), particulièrement dans la région caudale du plasmode, qui

est fixée à l'épithélium de l'hôte. Ils sembleraient constitués par de fines fibrilles irrégulières, associées à des fibres tubulaires de 190 Å environ de diamètre.

Les mitochondries sont à peu près de même type chez les espèces étudiées, c'est-à-dire sans *microvilli* mais avec des *cristæ*, dont le nombre est toujours réduit dans les sporoblastes. Chez *M. lieberkühni*, le chondriome a cependant une structure particulière due au gonflement considérable de la pseudomatrice et à l'intense osmiophilie de la matrice qui est lamelliforme (*fig.* 6). Chez cette Myxosporidie, le chondriome se présente sous forme de mitochondries granuleuses, ou de chondriocontes allongés (*fig.* 2) avec des structures internes ressemblant à des tubules de 220 Å de diamètre, ou de grosses masses irrégulières contenant de nombreuses formations myeloïdes (*fig.* 3). Il s'agirait là de stades de transformations des mitochondries en inclusions de deutoplasme, avec concentration par perte d'eau.

L'origine du sporoblaste est un des sujets de discussion dans la connaissance des Myxosporidies : pour les uns, il dérive de la seule croissance, puis division d'une cellule germinale, pour les autres il provient de la fusion de deux cellules (karyogamie ou plasmogamie). Dans les trophozoïtes de *Zschokella nova* nous avons observé des couples de cellules germinales (*fig.* 8) associées par le fait que l'une des cellules envoie de nombreuses projections pseudopodiales dans le cytoplasme de l'autre (*fig.*5), qui se trouve ainsi comme absorbée en une union intime. Le même fait a été reconnu également dans les plasmodes de *M. lieberkühni*, mais là les pseudopodes des cellules germinales sont moins prononcés et moins nombreux.

Le noyau des cellules ne présente pas de signe de mitose. Ces observations évoqueraient donc les phénomènes de plasmogamie soutenus par certains auteurs. En tous cas, il est probable que ces unions de cellules germinales où l'une finirait par englober l'autre, ont un rapport important avec le développement du sporoblaste, dont ce pourrait être le point de départ.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) P.-P. GRASSÉ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2638.

(*Centre de Biologie Cellulaire*, 1, *avenue Vercingétorix*, *Clermont-Ferrand* et *Laboratoire de Parasitologie*, *Vinicna ul* 7, *Prague*.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la genèse de certaines malformations des canaux de Müller : observations histologiques chez l'embryon de Lézard vivipare.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, présentée par M. Étienne Wolff.

La présence de canalicules müllériens secondaires observée chez l'embryon de Lézard vivipare après traitement par un œstrogène doit pouvoir s'expliquer par une prolifération anarchique de matériel cellulaire, non seulement au niveau des territoires qui participent normalement à l'organogenèse de cette ébauche (plaque müllérienne et ostium), mais aussi, probablement, de tout l'épithélium superficiel de la *plica tubæ*. L'existence d'un tel phénomène, si elle est confirmée, posera à nouveau le problème de l'origine des cellules müllériennes chez les Amniotes.

L'injection d'un œstrogène provoque chez l'embryon femelle de Lézard vivipare la formation de canalicules müllériens secondaires [(1), (2)]. Pour étudier la genèse de ce phénomène, qui ne pouvait être élucidée chez les embryons âgés, de nouvelles séries d'injections ont été entreprises, afin d'effectuer les observations microscopiques pendant la période de formation des canaux de Müller.

Matériel et technique. — L'embryon de Lézard vivipare, cultivé *in vitro* selon notre technique habituelle a servi de matériel pour ces nouvelles expériences. 25 embryons ont reçu au stade 30 ou 31 du développement (3) de 5 à 20 μg de diéthylstilbœstrol (Stilbœstrol Borne). Sans dissection préalable, les individus sont fixés dans le mélange de Bouin depuis le stade 33 jusqu'au stade 37. Les pièces sont incluses, immédiatement après fixation et lavage, puis débitées en coupes sériées à 5 μ et colorées à l'hématoxyline de Regaud-éosine-vert lumière.

Résultats. — Rappelons brièvement comment se forme le canal de Müller chez les Amniotes. Il est classiquement admis qu'il s'édifie par la croissance autonome, dans le sens antéro-postérieur, d'une première ébauche formée elle-même au niveau de l'ostium par invagination de l'épithélium épaissi de la plaque müllérienne. Ce conduit suit un trajet précis, celui du canal de Wolff. Il est toujours précédé par un soulèvement de l'épithélium péritonéal qui constituera la *plica tubæ.* Si cet épithélium est formé de cellules aplaties avant et après l'édification du canal de Müller, il est au contraire constitué par des cellules plus élevées pendant sa croissance. Cette transformation n'est pas sans rappeler, à une échelle plus réduite, celle qui se déroule au niveau de la plaque müllérienne, mais sa signification reste obscure. Chez le Lézard vivipare, tous ces processus ont été observés chez de nombreux embryons normaux. Nous avons cherché à savoir si des cellules provenant de l'épithélium péritonéal ne pouvaient pas migrer en direction de l'ébauche müllérienne et s'intégrer à celle-ci. Aucun fait de cet ordre n'a encore pu être mis en évidence de façon indis-

cutable sur le matériel normal ([4]). Au contraire chez les individus traités les images sont assez différentes. Nous allons essayer de les classer.

1. *Observations effectuées au niveau de la plaque müllérienne et de l'ostium.* — *a.* Au niveau de la plaque müllérienne nous avons vu se former par l'intermédiaire d'un ostium secondaire (O_2, *fig.* 1) plus antérieur que l'ostium principal, un petit cordon müllérien indépendant de l'ébauche normale.

b. La figure 2 montre une double formation müllérienne dans la région de l'ostium. Nous l'interprétons comme une reprise des mouvements d'invagination au niveau de l'ostium, qui, après avoir formé un premier canal (m_1), en édifie un second (m_2).

2. *Observations effectuées au niveau de la plica tubæ.* — *a.* La figure 3 montre un épaississement de l'épithélium péritonéal tel qu'on le rencontre à différents niveaux. A l'apex de la *plica tubæ* les cellules sont modifiées, plus hautes, avec un volumineux noyau renfermant un gros nucléole. Une petite dépression (*d*) suggère qu'une invagination s'est effectuée ou pourrait avoir lieu à cet endroit.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Coupe transversale au niveau de la plaque müllérienne dans un embryon fixé au stade 34; O_2, ostium secondaire (G × 750).

Fig. 2. — Coupe transversale au niveau de la fermeture de l'ostium (bord postérieur) dans un embryon fixé au stade 34 : m_1 et m_2 désignent les deux formations müllériennes (G × 750).

Fig. 3. — Coupe transversale dans un embryon fixé au stade 36; canal de Müller gauche; remarquer à l'apex de la *plica tubæ* une petite dépression (*d*) au niveau de l'épithélium péritonéal épaissi (G × 750).

Fig. 4. — Coupe transversale dans un embryon fixé au stade 36; cordon müllérien gauche; au niveau de la zone *y* le matériel superficiel est en continuité avec les cellules müllériennes; il semble qu'il y ait un point d'invagination : *i* (G × 750).

Fig. 5. — Coupe transversale dans un embryon fixé au stade 36; cordon müllérien gauche; *y*, zone de continuité entre cellules müllériennes et matériel superficiel; *i*, point d'invagination présumé (G × 750).

Fig. 6. — Même origine que la figure 4, mais formation müllérienne droite; même légende que les figures 4 et 5 (G × 750).

Fig. 7. — Coupe transversale dans un embryon fixé au stade 34; canal de Müller gauche; *i*, point d'invagination présumé (G × 750).

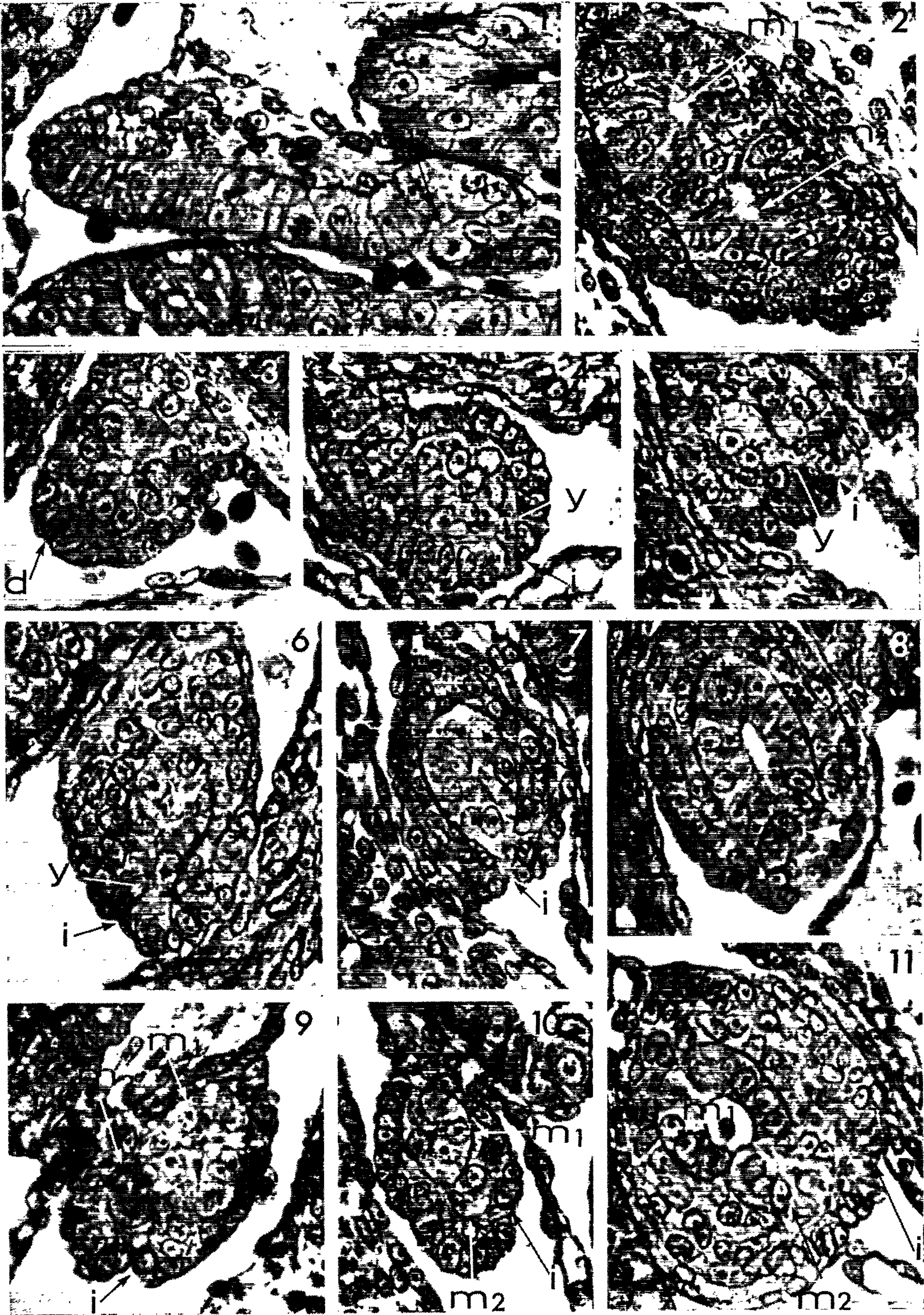
Fig. 8. — Coupe transversale dans un embryon fixé au stade 37; canal de Müller gauche; remarquer du côté apical l'accumulation de noyaux dans la formation müllérienne (flèche) (G × 750).

Fig. 9. — Coupe transversale dans un embryon fixé au stade 34; cordon müllérien droit; m_1, formation müllérienne principale; m_2, formation secondaire apparaissant par invagination (*i*) (G × 750).

Fig. 10. — Coupe transversale dans un embryon fixé au stade 34; cordon müllérien gauche; même légende que la figure 9 (G × 750).

Fig. 11. — Coupe transversale dans un embryon fixé au stade 36; canal de Müller droit; même légende que les figures 9 et 10 (G × 750).

N. B. — A partir de la figure 3, les photographies reproduites ont été exécutées à une distance suffisante de l'ostium pour qu'aucune confusion ne soit possible.


1
2
m1
n
3
d
y
i
5
y
i
6
y
i
7
i
8
9
m
i
10
m1
m2
i
11
i
m2

b. Le long de l'ébauche müllérienne en formation, nous avons observé en différents points les images caractéristiques des figures 4, 5 et 6. Le cordon müllérien (moins différencié que dans la figure 1) est en continuité du côté apical avec des cellules superficielles dont la position correspond à celle des cellules de l'épithélium péritonéal. La membrane basale s'interrompt au pôle apical, ce qui ne laisse aucun doute sur la continuité du matériel cellulaire (*fig.* 5 et 6).

c. Lorsque l'ébauche est plus différenciée le phénomène précédent prend fin mais le canal de Müller reste en relation avec l'épithélium péritonéal (*fig.* 7 et 8). La figure 7 montre notamment une membrane basale interrompue au niveau d'une zone d'invagination. Dans la figure 8 la grande densité de noyaux, au pôle apical, suggère que du matériel cellulaire s'est accumulé à cet endroit (des images comparables sont visibles au niveau de la fermeture de l'ostium).

Nous pensons que des cellules pouvant provenir de l'épithélium péritonéal modifié s'invaginent en différents points pour s'intégrer au cordon müllérien en croissance. Ce processus permettrait d'expliquer l'existence de certains canalicules müllériens secondaires. Donnons-en quelques exemples. La figure 9 montre la formation par invagination (*i*) d'un cordon müllérien secondaire (m_2) à côté de l'ébauche principale (m_1); on peut voir la même structure en place, sur la figure 10. Assez démonstrative est la figure 11 sur laquelle nous reconnaissons l'anomalie caractéristique constituée par la présence d'un canal secondaire m_2 débouchant dans le canal principal m_1; m_1 est plus différencié que m_2 et il existe en regard de ce dernier une zone d'invagination (*i*). Des canalicules secondaires pourraient se former en arrière de l'ostium, à la suite de la prolifération et de l'invagination de l'épithélium péritonéal, selon deux modes : une anomalie surviendrait au moment de l'invagination et empêcherait l'intégration d'une partie du matériel néoformé au matériel principal (*fig.* 11), ou bien après formation du canal définitif l'épithélium péritonéal pourrait reprendre une activité morphogénétique conduisant à l'isolement de nodules müllériens secondaires (*fig.* 9 et 10). Il est permis de penser que les deux processus coexistent et nous avons trouvé effectivement chez des individus plus âgés des canalicules secondaires débouchant dans le canal principal ou complètement indépendants de celui-ci (ce dernier cas est plus rare).

Discussion. — Ces différents phénomènes pourraient être l'expression d'une même tendance à proliférer qui conduit à l'édification de matériel müllérien nouveau sous une forme anarchique. D'une part des invaginations, multiples ou successives, peuvent se produire au niveau de l'ostium et de la plaque müllérienne et d'autre part le pouvoir morphogénétique dévolu à cette région spécialement différenciée paraît atteindre des terri-

toires plus postérieurs (*plica tubæ*) où il semblait jusqu'alors normalement absent. Mais il serait prématuré de donner des conclusions définitives.

Les proliférations observées par Thiébold chez l'embryon de Roussette (5) et celles qui affectent le Lézard vivipare pourraient être homologues. Au contraire les faits décrits par A. Raynaud et J. Raynaud (6) puis par A. Raynaud (7) et les hypothèses qu'ils formulent [(6), (7)] pour expliquer différents cas de dédoublement du canal de Müller ne paraissent pas correspondre à nos observations.

Ces problèmes sont intéressants à considérer car des malformations des oviductes, probablement semblables, ont été signalées en Anatomie humaine [(8), (9)]. Ce matériel reptilien doit permettre d'en comprendre la morphogenèse et d'en préciser l'étiologie. De plus leur étude pourrait apporter des données nouvelles sur la compétence de l'épithélium péritonéal et le rôle de la *plica tubæ* dans la genèse müllérienne. Cette prolifération n'est peut-être que l'exagération d'un mécanisme naturel dont la discrétion rendrait l'observation hasardeuse (10). Ne pourrait-elle être aussi la réminiscence d'un procédé existant chez les Amniotes à l'état ancestral ?

(1) J.-P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3261.

(2) J.-P. DUFAURE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 711.

(3) J.-P. DUFAURE et J. HUBERT, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 309.

(4) Nous ne pouvons envisager ici le problème complexe des rapports entre le canal de Müller et le canal de Wolff. Contrairement aux descriptions de P. Gruenwald (*Anat. Rec.*, 81, 1941, p. 1), nous n'avons observé aucun rapport anatomique entre ces deux formations. Il est cependant possible qu'il existe des rapports physiologiques s'inscrivant dans le cadre général des phénomènes d'induction car toute malformation du canal de Wolff se répercute au niveau du canal de Müller.

(5) J. THIÉBOLD, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 98, 1964, p. 253.

(6) A. RAYNAUD et J. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4144.

(7) A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4134.

(8) M. WEINTROB, *J. Internat. Coll. Surgeons*, 7, 1944, p. 381 (cité par W. M. Crosby et E. C. Hill, *Obst. and Gynec.*, 20, 1962, p. 507).

(9) J. ROBACZYNSKI et M. ZIOLKOWSKI, *Folia morphol.*, 22, 1963, p. 161.

(10) Rappelons à ce propos une théorie, complètement abandonnée de nos jours, selon laquelle le canal de Müller se formerait par une invagination continue antéro-postérieurement de l'épithélium péritonéal (A. BRACHET, A. DALCQ et P. GÉRARD, *Traité d'Embryologie des Vertébrés*, 2e éd., Masson, Paris, 1935).

(*Laboratoire de Biologie animale
de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence d'une action inhibitrice du paléocervelet sur les interneurones spinaux au cours du ténanos strychnique de la moelle épinière.* Note (*) de Mlle **Valentine Bonnet** et M. **Daniel Sauvaire**, transmise par M. Frédéric Bremer.

Au cours du « tétanos strychnique », l'action inhibitrice du paléocervelet porte à la fois sur les décharges motrices dérivées sur une racine spinale ventrale, et sur les potentiels électrotoniques rythmiques enregistrés simultanément sur une racine dorsale. L'étude expérimentale de cette double action permet de localiser l'inhibition cérébelleuse du « tétanos strychnique » au niveau d'interneurones qui ne font pas partie de l'arc réflexe polysynaptique normal.

L'étude des potentiels électrotoniques dérivés sur une racine spinale dorsale, dont l'origine interneuronique est actuellement admise dans le cas de réflexes ([1]), pouvait apporter des éléments intéressants à l'analyse du mécanisme de l'action inhibitrice du paléocervelet sur le « tétanos strychnique » de la moelle épinière, déjà étudiée par Terzuolo ([2]).

Des fluctuations rythmiques du potentiel électrotonique dorsal réflexe ont en effet été décrites chez la Grenouille strychninisée correspondant aux décharges d'influx enregistrées sur une racine ventrale ([3]). Chez les Batraciens, le « tétanos strychnique » est de courte durée, par contre chez le Chat, son extrême régularité pendant plusieurs heures ([4]) en permet une étude plus complète.

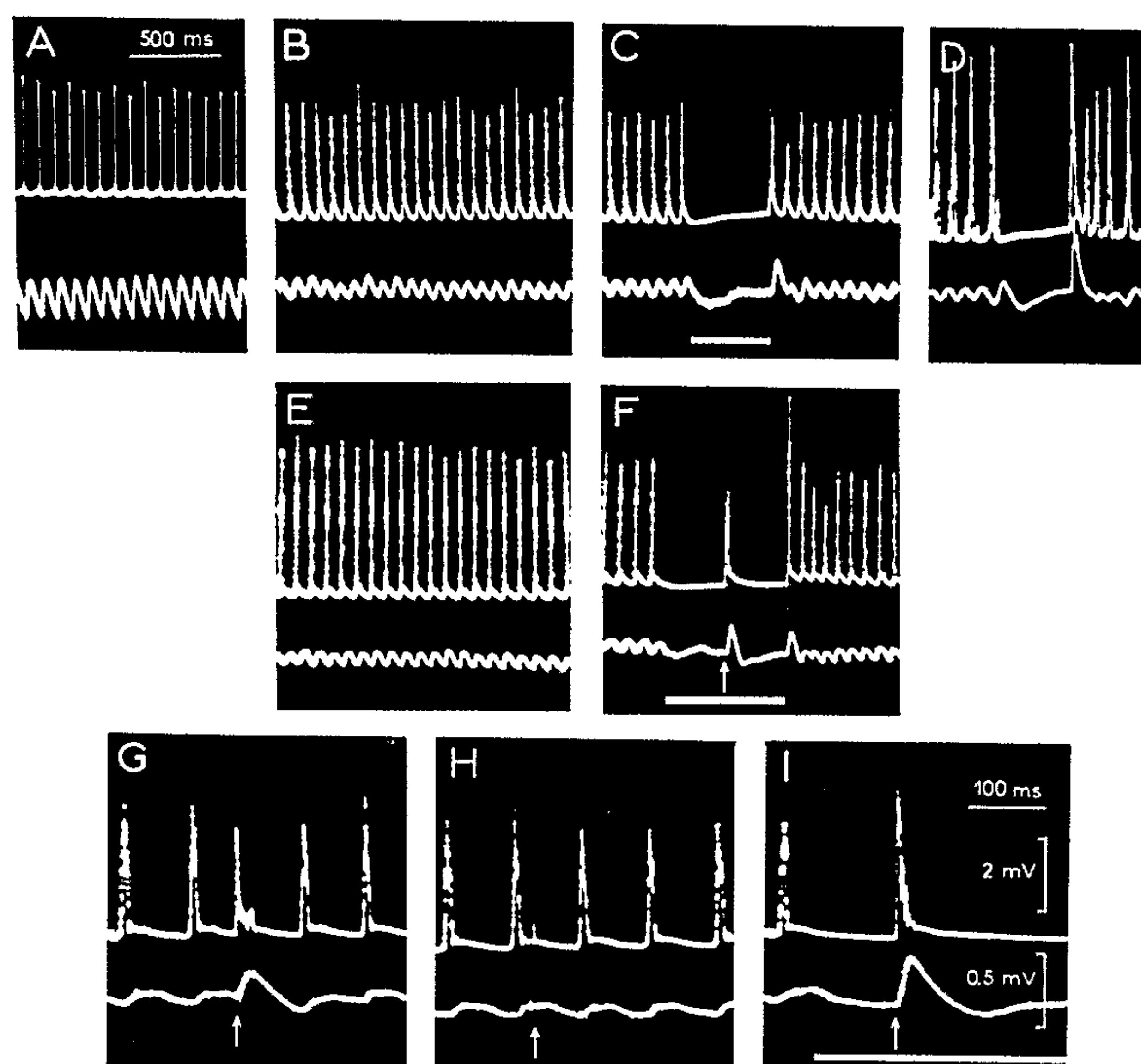
Chat décérébré, immobilisé par Flaxédil i. v., respiration artificielle. Stimulation répétitive (200 à 300 c/s) du lobe antérieur du cervelet. Stimulation du bout central d'un nerf de la patte postérieure : nerfs musculaires de fléchisseurs (biceps-semitendineux) ou d'extenseurs (quadriceps) et nerf cutané (péronier superficiel).

Dérivations simultanées des décharges réflexes homolatérales d'influx sur le bout central d'une portion de racine ventrale lombaire sectionnée, généralement L 6, et des potentiels électrotoniques sur le bout central d'une portion de la racine dorsale homolatérale correspondante sectionnée. Pour cette deuxième dérivation, emploi d'un amplificateur à liaison directe ou à grande constante de temps (1 s).

Au cours du « tétanos strychnique » provoqué chez le Chat décérébré par injection de sulfate de strychnine (0,15 à 0,20 mg/kg, i. v.), nous avons mis en évidence sur une racine dorsale sectionnée des potentiels électrotoniques négatifs successifs de même rythme que les décharges tétaniques d'influx enregistrées simultanément sur la racine ventrale homolatérale correspondante (*fig.* B). Ces potentiels sont comparables aux potentiels réflexes provoqués avant l'apparition du « tétanos » par la stimulation répétée d'un nerf de la patte homolatérale (*fig.* A), et comme ces derniers, ils sont parfois surchargés par les influx du « dorsal root reflex ». De plus, la participation d'éléments communs aux potentiels radiculaires dorsaux tétaniques et réflexes est révélée par l'intercalation d'un choc réflexogène entre deux pulsations strychniques. Suivant l'intervalle des deux négativités réactionnelles, une dépression, et parfois une abolition, de l'une ou l'autre réponse est en effet alors enregistrée (*fig.* G et H).

Comme le potentiel électrotonique réflexe, le potentiel tétanique radiculaire dorsal résulte donc vraisemblablement de l'activation par les pulsations strychniques d'une chaîne d'interneurones dont certains sont mis en jeu à la fois par la pulsation strychnique et par la volée réflexogène d'influx.

Pendant le « tétanos strychnique », l'effet inhibiteur du paléocervelet ne porte pas seulement sur les décharges motrices successives enregistrées sur une racine ventrale, mais aussi sur les potentiels radiculaires dorsaux qui subissent des modifications analogues : diminution d'amplitude, ralentissement du rythme et souvent abolition totale (*fig.* C). Cette dépression n'est pas l'expression d'un phénomène d'occlusion qui résulterait de la production par la stimulation cérébelleuse d'un potentiel négatif électro-



Dans tous les tracés, *de haut en bas* : dérivation des décharges d'influx sur la racine ventrale lombaire gauche L 6; dérivation du potentiel électrotonique sur la racine dorsale gauche L 6 (une déviation vers le haut indique une dépolarisation au niveau de l'électrode proche de la moelle). Au bas des tracés C, F, I, le trait horizontal représente la durée d'une stimulation répétée du cervelet de 200 c/s, voltage : 3 V. En F, G, H, I, les flèches signalent l'application d'un stimulus réflexogène : sur le nerf quadriceps gauche en F, sur le tronc nerveux biceps-semitendineux en G, H, I. En A : étalonnage de temps pour les tracés A à F; en I, pour les tracés G, H, I. En I : étalonnage de voltage pour tous les tracés.

A, B, C : même animal; A : stimulation répétée 10 c/s du bout central du tronc nerveux biceps-semitendineux gauche (décharges réflexes monosynaptiques successives en haut, potentiels électrotoniques réflexes dorsaux en bas). Entre A et B, injection intraveineuse de 0,15 mg/kg de sulfate de strychnine; B, C : enregistrements de l'activité tétanique; D et E, F, G, H, I : deux autres animaux ayant reçu une dose tétanisante de strychnine, enregistrements de l'activité tétanique.

tonique sur la racine dorsale. Une telle négativité est enregistrée assez souvent avant apparition du « tétanos », mais elle nécessite toujours une excitation du cervelet beaucoup plus intense que celle qui inhibe totalement l'activité tétanique ([5]). De plus, au début de l'inhibition (*fig.* C), la disparition des premières oscillations de potentiel enregistrées sur la racine dorsale correspond généralement à un retour rapide du potentiel électrotonique à un voltage nul, parfois même positif; il revient ensuite progressivement, pendant l'excitation cérébelleuse, vers une valeur négative généralement faible, presque toujours inférieure au voltage maximal des négativités tétaniques dorsales successives. Il est d'ailleurs intéressant de noter que des variations analogues du potentiel électrotonique radiculaire dorsal sont observées pendant de courts arrêts spontanés du « tétanos strychnique » (*fig.* D). L'action du cervelet ne résulte donc pas d'une simple dépression post-réactionnelle, mais d'un véritable effet inhibiteur au niveau de certains interneurones en activité rythmique tétanique.

Ces interneurones sont vraisemblablement différents de ceux dont l'activation par une volée réflexogène ou par une pulsation strychnique produit finalement un potentiel radiculaire dorsal, neurones sur lesquels le cervelet n'a pas d'action inhibitrice au faible voltage de l'excitation qui abolit le tétanos. En effet, au cours de l'inhibition totale du « tétanos strychnique » par stimulation du paléocervelet, un choc réflexogène provoque sur la racine dorsale un potentiel électrotonique de grande amplitude (*fig.* F et I) semblable à celui qui est enregistré pendant une pause spontanée du tétanos. L'effet inhibiteur du cervelet sur les potentiels radiculaires dorsaux tétaniques porte donc sur des interneurones dont les décharges rythmiques activent plus ou moins directement ceux auxquels est attribué le potentiel radiculaire dorsal réflexe.

L'action inhibitrice du cervelet sur les décharges motrices tétaniques s'exerce vraisemblablement aussi principalement au niveau interneuronique. La production d'une décharge réflexe de grande amplitude au cours de l'inhibition totale du « tétanos strychnique » (*fig.* F et I), alors que cette même réponse réflexe peut être complètement abolie si on l'intercale à intervalle convenable entre deux pulsations strychniques (*fig.* H) indique en effet que l'inhibition cérébelleuse du « tétanos strychnique » porte essentiellement sur des cellules nerveuses qui ne font pas partie de l'arc réflexe normal (monosynaptique ou polysynaptique). Cependant, l'hypothèse d'une action élective du cervelet sur certains motoneurones activés uniquement par les pulsations strychniques est exclue par la participation, déjà signalée par Bremer ([4]), d'un contingent important de neurones communs aux décharges strychniques et aux réponses réflexes, communauté que démontre l'intercalation d'un choc réflexogène entre deux pulsations strychniques (*fig.* G et H).

Enfin, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'interneurones particulièrement sensibles à l'action inhibitrice du cervelet. Lorsque le

tétanos vient de s'arrêter spontanément, l'animal restant fortement strychninisé, la stimulation d'un nerf de la patte provoque souvent sur la racine ventrale, après une réponse réflexe amplifiée en voltage et en durée, une décharge motrice tardive plus ou moins importante, ébauche probable d'une reprise du tétanos. Comme les pulsations strychniques, cette réponse tardive est généralement déprimée ou même abolie par une stimulation cérébelleuse de faible intensité qui ne modifie pas la phase initiale du réflexe. La grande latence de cette décharge, la faible synchronisation de ses influx permettent de l'attribuer au cheminement de la volée réflexogène dans un réseau complexe d'interneurones dont les réactions successives en l'absence de strychnine sont trop asynchrones pour se traduire finalement par une décharge motrice. Par ces caractères, ainsi que par leur grande sensibilité à l'action inhibitrice du paléocervelet, ces interneurones pourraient s'identifier à ceux qui, normalement soumis au bombardement continu d'influx afférents asynchrones d'origines variées, participent à l'entretien du tonus musculaire.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) J. C. ECCLES, P. G. KOSTYUK et R. F. SCHMIDT, *J. Physiol.*, 161, 1962, p. 237.

(2) C. TERZUOLO, *Arch. intern. Physiol.*, 62, 1954, p. 179.

(3) V. BONNET et F. BREMER, *Arch. intern. Physiol.*, 60, 1952, p. 33.

(4) F. BREMER, *Arch. intern. Physiol.*, 51, 1941, p. 211.

(5) V. BONNET et D. SAUVAIRE, *Arch. intern. Physiol.*, 1965 (sous presse).

(*Département de Neurophysiologie générale, C. N. R. S., Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie,* 31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de trois dérivés de la 17 α-acétoxyprogestérone sur le maintien de la gestation chez la Lapine castrée.* Note (*) de MM. **Yves Chambon** et **Jean-Luc Touret**, présentée par M. Robert Courrier.

Les dérivés 1-déhydro-6α méthylé, 1-déhydro-6α chloré et 6-déhydro-6 chloré de la 17α-acétoxyprogestérone sont, en administration hypodermique, respectivement : environ 1 fois, 1-2,5 fois et 10-25 fois aussi actifs que la progestérone sur l'évolution à terme des œufs implantés chez la Lapine. Outre un pouvoir gestogène spécialement élevé, le dernier de ces dérivés offre une apparente innocuité pour les fœtus mâles et femelles, dans les conditions où il a été utilisé.

L'activité progestogène de la 1-déhydro-6 α-méthyl-17 α-acétoxyprogestérone (1-DMAP), de la 1-déhydro-6 α-chloro-17 α-acétoxyprogestérone (1-DCAP) et de la 6-déhydro-6-chloro-17 α-acétoxyprogestérone (6-DCAP), a été étudiée par l'un de nous (1) sur la réalisation de l'ovo-implantation chez la lapine. Nous analyserons, dans la présente Note, l'effet de ces stéroïdes sur la destinée des œufs après l'implantation.

Méthode d'étude. — 1° Nous avons fait appel, pour les mêmes raisons que lors de notre premier travail (1), à l'injection sous-cutanée de solutions dans l'huile de sésame, d'arachide ou d'olive, sans que l'expérience ait pu montrer de différence entre les résultats obtenus avec ces divers véhicules.

Les concentrations ont été calculées de façon que le volume administré soit de l'ordre du millilitre par jour et par animal. Cependant, avec les plus fortes doses de 1-DMAP, nous avons dû injecter jusqu'à 3 ml par 24 h pour tenir compte de la moindre solubilité du produit.

2° Nous nous sommes adressés à la lapine gravide castrée plutôt qu'à la ratte, bien que cette dernière soit plus couramment employée pour évaluer l'activité gestogène. La progestérone a en effet, à elle seule, beaucoup de mal à assurer le déroulement normal de la grossesse chez le Rat [(2) à (5)]. Dans cette espèce, le résultat de la castration dépend, d'ailleurs, de la date à laquelle elle est effectuée [(6), (7), (8)].

Nous avons eu recours aux lapines castrées 2 jours après l'accouplement qui avaient servi à étudier l'activité progestogène des mêmes substances (1). Après la laparotomie du 8e jour et la constatation d'un nombre suffisant d'ovo-implantations, les animaux ont été refermés et le traitement a été continué à dose plus élevée, le maintien de la gestation exigeant plus de progestérone que son installation chez la Lapine [(9) à (12)]. Au voisinage du terme, à 28 jours en général, les femelles ont été sacrifiées et les placentas non embryonnés (dont la persistance témoigne d'un effet gestogène partiel) ainsi que les fœtus vivants (ou, éventuellement, morts depuis peu) ont été dénombrés, mesurés et pesés. Les fœtus ont, de plus, été disséqués après fixation et, le diagnostic du sexe fait,

leur appareil génital a été coupé en série pour être examiné histologiquement.

Produit injecté.	Dose en milligrammes par jour et par animal.	Pourcentage de fœtus à terme.	Pourcentage de placentas non embryonnés.	Activité gestogène.
Progestérone	0,75	20	0 (*)	1
	1,00	31,2	0	
	2,00	22,7	36,4 (*)	
	3,00	85,7	0	
	5,00	83,3	16,7	
1-déhydro-6 α-méthyl-17 α-acétoxy-progestérone (1-DMAP)	1	0	0 (*)	≦1
	2	25	0 (*)	
	3	50	33,3	
	4	54,5	9,1	
	5	75	0	
1-déhydro-6 α-chloro-17 α-acétoxy-progestérone (1-DCAP)	1,0	50	0 (*)	1 à 2,5
	1,5	50	16,7	
	2,0	62,5	31,2	
	2,5	60	0	
	3,0	100	0	
1-déhydro-6-chloro-17 α-acétoxy-progestérone (6-DCAP)	0,10	0	100	10 à 25
	0,20	70	30	
	0,25	100	0	
	0,30	100	0	

(*) Existaient, en outre, dans ces cas, des résorptions de grande taille, donc récentes, attestant une survie embryonnaire d'une certaine durée.

Résultats. — 1° Nous avons disposé de deux lapines par dose, excepté pour la plus faible de chacun des produits, soit en tout de 25 animaux. A titre de comparaison, ont été portées dans le tableau les données déductibles des travaux de Courrier et coll. [(13), (14), (15)] sur le maintien de la gestation par la progestérone, qui correspondent au même nombre moyen d'animaux par dose.

Les résultats ont été exprimés en pourcentages par rapport aux nombres d'œufs implantés au départ. Les fœtus recueillis, une soixantaine au total, se sont montrés vivants, sauf deux, avec 3 et 4 mg de 1-DMAP, qui n'étaient au demeurant pas macérés. Tous étaient normalement développés en taille et en poids, sauf ceux obtenus, là encore, avec la 1-DMAP, qui étaient dans l'ensemble hypotrophiques.

Aucun d'eux n'a présenté de malformation, notamment du point de vue sexuel, à l'exception d'un fœtus mâle avec 3 mg de 1-DMAP, qui possédait des restes müllériens et un tubercule génital de type femelle (*fig.* 1). Cette substance paraît donc avoir, chez le Lapin, un effet féminisant que ne possèdent pas la 1-DCAP et la 6-DCAP aux doses étudiées (*fig.* 2). On peut seulement noter avec ces dernières une certaine stimulation de la paroi du vagin müllerien des fœtus femelles, analogue à celle enregistrée par Jost (16) avec la 6-déhydrorétroprogestérone.

2° En ce qui concerne le pouvoir gestogène, la 1-DMAP a, d'ailleurs, au plus l'efficacité de la progestérone; la 1-DCAP lui est, en revanche, 1 à 2,5 fois supérieure et la 6-DCAP, 10 à 25 fois supérieure.



Fig. 1 (G × 125). — Tubercule génital d'un fœtus mâle de 28 jours, provenant d'une lapine gestante castrée, traitée par 3 mg/jour de 1-déhydro-6α-méthyl-17α-acétoxy-progestérone. La partie inférieure de la lame balano-préputiale est séparée par l'urèthre, comme chez un fœtus femelle.



Fig. 2 (G × 100). — Tubercule génital d'un fœtus mâle de 28 jours, provenant d'une lapine gestante castrée, traitée par 0,3 mg/jour de 6-déhydro-6-chloro-17α-acétoxyprogestérone. La lame balano-préputiale est normalement refermée au-dessous de l'urèthre.

Ces résultats sont sensiblement parallèles aux effets progestogènes des mêmes produits. L'activité de nos trois stéroïdes semble moindre sur le maintien de la gestation que sur son installation, mais cela tient sans doute au fait que le test employé ici est particulièrement sévère, puisqu'il a porté sur toute la durée de la grossesse, contre 14 jours en moyenne dans les expériences avec la progestérone auxquelles nous nous sommes référés.

De toute manière, parmi les progestatifs artificiels dont le pouvoir gestogène a été exploré jusqu'à maintenant chez la lapine, aucun ne surclasse la 6-DCAP et, seules, la 6-α-méthyl-17 α-acétoxyprogestérone et la 17 α-(2-méthallyl)-19-nortestostérone (4) dépassent la 1-DCAP, tandis que la 17 α-(1-méthallyl)-19-nortestostérone (4) et la 6-déhydrorétroprogestérone (16) sont supérieures ou égales à la 1-DMAP.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) Y. Chambon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 690.
(2) Y. Chambon et H. Lefrein, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 518.
(3) M. Marois, *Ann. Endocrinol.*, 19, 1958, p. 265-318.
(4) F. J. Saunders et R. L. Elton, in *Recent progress in the Endocrinology of Reproduction* par Ch. W. Lloyd, Acad. Press, New York, 1959, p. 227-244.
(5) R. L. Kroc, B. G. Steinetz et V. L. Beach, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 75, 1959, p. 942-980.
(6) R. Courrier et R. A. Colonge, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1438.
(7) A. Jost, *Arch. anat. micr. Morphol. exp.*, 48 *bis*, 1959, p. 133-140.
(8) G. Carpent, *Arch. Anat. micr. Morphol. exp.*, 51, 1962, p. 459-539.
(9) R. Kehl et Y. Chambon, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1169.
(10) Y. Chambon, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1172.
(11) Y. Chambon, *Thèse Médecine*, Alger, 1949, 156 pages.
(12) Y. Chambon, *Exposé de titres et travaux scientifiques*, Arrault, Tours, 1952, 108 pages.
(13) R. Courrier et R. Kehl, *C. R. Soc. Biol.*, 128, 1938, p. 188.
(14) R. Courrier et A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, 130, 1939, p. 726.
(15) A. Jost, *Ann. Physiol.*, 15, 1939, p. 1065-1086.
(16) A. Jost, *Acta Endocrinol.*, 43, 1963, p. 539-544.

(*Laboratoire d'Histologie et d'Embryologie de la Faculté de Médecine de Rennes, 16, boulevard Laënnec, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

BIOLOGIE. — *A propos de l'offrande nuptiale chez* Hilara maura *Fab. et* Hilara pilosa *Zett.* (*Insectes Diptères* Empididæ). Note (*) de M. **Paul Treien**, transmise par M. Raymond-A. Poisson.

Après un rappel des différentes formes d'offrandes nuptiales, connues chez les Insectes, il est démontré que certains ballonnets de grande taille, attribués jusque-là à *Hilara maura* Fab. et *Hilara pilosa* Zett., sont en réalité façonnés à partir de fruits de Saule.

Chez de nombreux Arthropodes, les préliminaires à l'accouplement se manifestent sous des aspects les plus divers; ils varient selon les familles, les genres et souvent les espèces. Ils s'accompagnent parfois d'une offrande du mâle, l'*offrande nuptiale*. Aucun protocole expérimental n'a été, semble-t-il, pratiqué jusqu'à maintenant pour interpréter la valeur de cette offrande chez les Insectes où elle a été signalée.

Chez les Mécoptères, le mâle de *Panorpa* dépose une goutte de salive sucrée que la femelle aspire pendant le coït, tandis que le mâle de *Bittacus* capture une proie que le couple sucera de concert pendant son union.

Chez l'Hétéroptère Lygéide de l'Afrique tropicale, *Stilbocoris natalensis* (Dist.), c'est une graine de *Ficus* que le mâle offre à la femelle (Carayon, 1964) (1). Les mâles des Diptères Asilides capturent, au vol, des proies qui sont ensuite apportées à la femelle, notamment dans le genre *Stenopogon* (Powell et Stage, 1962) (2).

Parmi les Diptères Empidides, les exemples d'offrandes sont multiples et plus ou moins complexes. Les *Clinocera bistigmata* Curtis se réunissent par petits groupes, des deux sexes, sur la dépouille d'un Insecte où s'effectueront les accouplements. Mais le comportement le plus couramment observé présente de nombreuses analogies avec celui des Asilides; les mâles capturent un petit Insecte; ils prennent leur vol et transmettent la proie à une femelle; le coït se poursuivra, les deux Insectes étant suspendus à un substrat par la patte antérieure du mâle, pendant que la femelle sucera l'offrande. Ce comportement est celui de nombreuses espèces du genre *Empis*.

Dans certains cas, plus rares, une sécrétion enveloppe l'offrande; elle est produite par des glandes abdominales chez *Empis bullifera* (L. Kessel et B. Kessel, 1951) (3); un petit ballonnet blanc est construit à l'aide de bulles agglomérées en spirale, bulles faites d'une substance de nature chimique imprécise, bien que glucidique. Girschener (1889) (4) a été l'un des premiers à décrire les ballonnets façonnés par les mâles d'*Hilara*, enrobant de petites particules ou proies flottantes à la surface de l'eau. L'Insecte utilise, à cet effet, la sécrétion de cellules glandulaires localisées dans l'article 1 des tarses antérieurs (Eltringham, 1927) (5).

Nous avons nous-même observé, au cours des mois de mai et de juin, dans la nature, les diverses phases de la parade nuptiale d'*Hilara maura* Fab. et d'*Hilara pilosa* Zett., dont les modalités ont déjà été décrites (Hamm, 1927) (6). Tout le jour, les mâles effleurent la surface des eaux douces, en visitant les petits corps flottants, dont ils saisissent l'un d'eux à la suite d'un vif mouvement rotatoire. Les accouplements peuvent

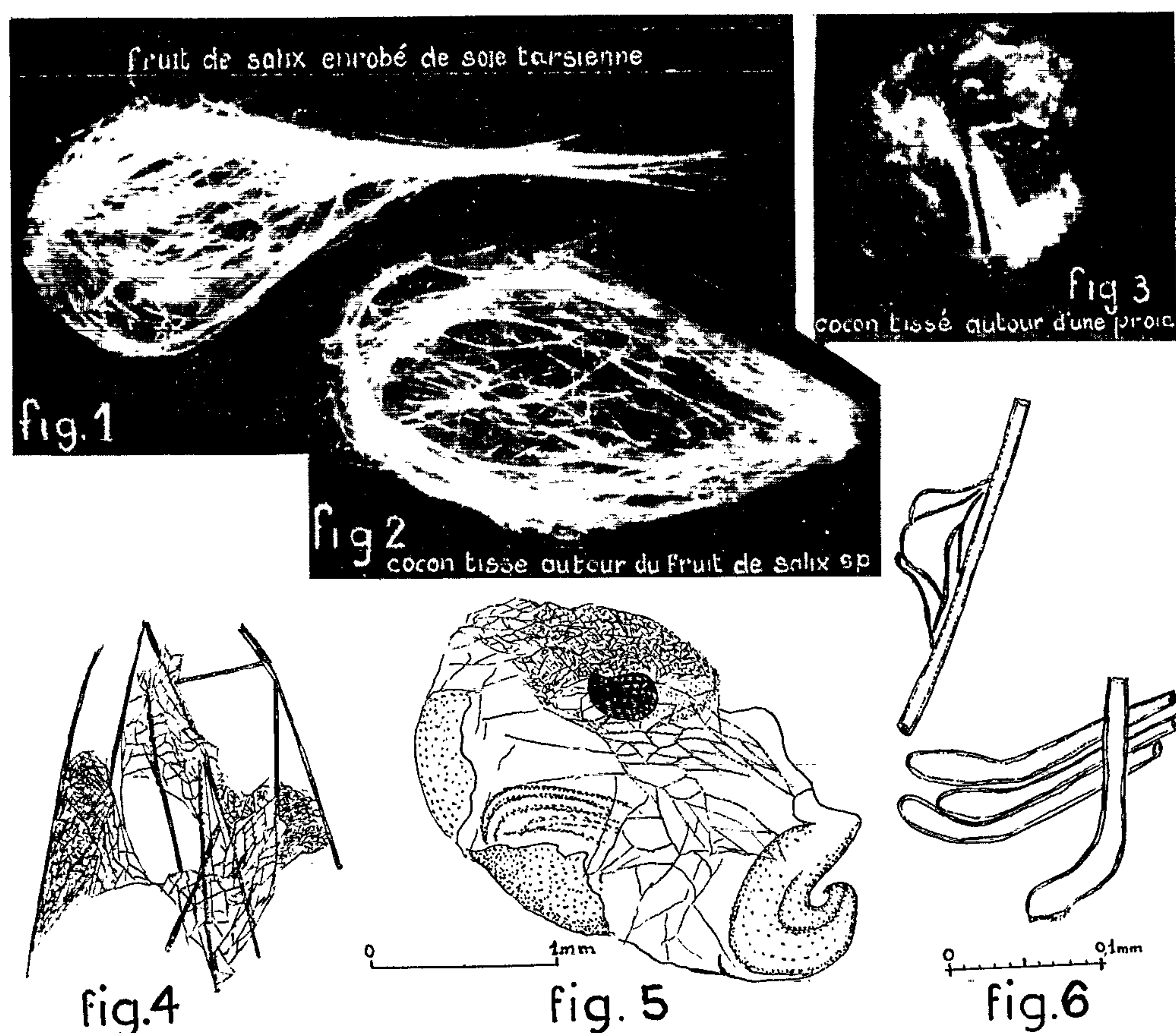


Fig. 1. — Photographie d'un ballonnet façonné à partir d'un fruit de *Salix* sp. Type « Comet shaped » (Hamm, 1927).
Fig. 2. — Autre exemple de forme différente.
Fig. 3. — Cocon tissé autour d'une proie.
Fig. 4. — Détail du réseau de soie à la surface des fruits de *Salix* sp.
Fig. 5. — Détail du réseau de soie dans le cas d'une proie.
Fig. 6. — Embase élargie des poils creux du fruit de *Salix* utilisé, comparée au diamètre de la soie d'origine tarsienne empruntée au réseau qui le recouvre.

alors être très fréquents à quelques mètres au-dessus de l'eau (étangs ou mares). Nous avons ainsi recueilli de nombreuses offrandes (*fig.* 3), la plupart d'entre elles renferment un minuscule Insecte (larve d'Homoptère ou un Diptère Chironomide), mais certaines, de plus grande taille, d'un blanc brillant (*fig.* 1 et 2), ont un aspect correspondant exactement aux

descriptions faites par Hamm (*loc. cit.*). Cet auteur suppose qu'*Hilara maura* et *Hilara pilosa* façonnent des ballonnets lorsque la proie saisie est de trop petite taille : « when the object is very minute it is enclosed loosely in a relatively large silken structure... ». Or, l'étude minutieuse de ces offrandes nous a révélé que l'objet enveloppé n'est jamais une proie (Insecte) et qu'il est de nature végétale; c'est en réalité un fruit, pileux, de Saule (*fig.* 6), et non un ballonnet, présentant à sa surface un fin réseau soyeux dessinant une dentelle en tous points analogue à celle qui enveloppe les ballonnets ordinaires (*fig.* 4 et 5). Dans le cas présent, les grandes offrandes sont donc des fruits de *Salix* sp. (7), que le Diptère recueille à la surface de l'eau, comme il le fait d'une proie. Les mâles d'*Hilara* donnent à ces fruits de *Salix*, à l'aide de leurs tarses des pattes 2 et 3, une forme plus arrondie et les enrobent d'une enveloppe soyeuse, sécrétée par les glandes tarsiennes.

En résumé, si l'offrande constitue, chez certains Insectes, une manière « d'allécher les femelles » (Carayon) (*loc. cit.*), chez les *Hilara*, tout au moins, un objet, non comestible, peut parfois être substitué à une proie. *Ce n'est plus qu'un leurre attirant la femelle.*

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) M. J. Carayon, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4815.

(2) J. A. Powell et G. I. Stage, *Wasm. J. Biol.*, 20, 1962.

(3) L. Kessel et B. Kessel, *Wasm. J. Biol.*, 9, 1951, p. 137-146.

(4) E. Girschener, *Ent. Nachr.*, Berlin, 15, 1889, p. 220-222.

(5) H. Eltringham, *Proc. Roy. Soc.*, (B), 102, 1927, p. 327-334.

(6) A. M. Hamm, *Ent. Mon. Mag.*, 44, 1909, p. 181-184 et 45, 1928, p. 157-162; A. M. Hamm, *Proc. Roy. Soc.*, (B), 102, 1927, p. 334-338.

(7) Détermination : M. le Professeur H. N. des Abbayes.

(*Laboratoire de Zoologie Générale, Faculté des Sciences, 2, rue Pasteur, Rennes*).

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Contribution à l'étude de la neurosécrétion chez le Lombricien* Allolobophora chlorotica *Sav. soumis à l'influence de radiations lumineuses.* Note (*) de M. **James Maissiat**, présentée par M. Étienne Wolff.

Les cellules neurosécrétrices d'*Allolobophora chlorotica* Sav. soumis à l'influence de radiations lumineuses subissent une évolution régressive qui aboutit à un arrêt de leur activité. Cet arrêt est fonction du temps total d'éclairement. Les petites cellules *a* disparaissent même totalement. Après un temps de latence de 2 ou 3 jours la neurosécrétion réapparaît sauf pour les sujets traités par des radiations comportant des infrarouges.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de diverses radiations lumineuses sur les processus de neurosécrétion mis en évidence par Michon et Alaphilippe [1] chez *Allolobophora chlorotica* Sav.

Pour ces expériences, nous avons pu utiliser l'appareillage du laboratoire d'Écophysiologie végétale du C.N.R.S. où nous avons également bénéficié des conseils de son directeur M. Mathon. Les vers, placés par groupe de cinq dans des boîtes de Pétri garnies d'une très mince couche (2 mm) de terre tamisée, enrichie de poudre de feuilles de tilleul, ont été répartis en trois séries. Chacune d'elles fut respectivement soumise aux intensités lumineuses suivantes : 4 000 ergs/s/cm^2 sans infrarouges pour la première, 900/ergs/s/cm^2 sans infrarouges pour la deuxième et 2 600 ergs/s/cm^2 avec infrarouges pour la troisième. Des individus furent prélevés les 3e, 6e, 11e, 17e et 24e jour et fixés dans le liquide de Bouin. Les éléments neurosécréteurs ont été examinés au niveau des ganglions cérébroïdes sur coupes longitudinales de 5 μ colorées à l'hématoxyline chromique. Des animaux, placés dans les mêmes conditions mais à l'obscurité, servaient de témoins. Les durées d'éclairement pour la période de 24 h étaient de 8, 10, 12, 14, 16, 18 et 24 h.

Notre observation a porté sur les petites cellules *a*, fréquemment décrites par de nombreux auteurs et qu'on considère comme jouant un rôle important dans la physiologie de la reproduction. Nous avons également étudié les « grands et moyens neurones » [2] éminemment neurosécréteurs dont le rôle n'est pas encore nettement déterminé.

Avec toutes les radiations étudiées, nous avons obtenu les résultats généraux suivants : les petites cellules *a*, dont le cytoplasme est occupé chez les témoins par d'importantes flaques de neurosécrétion hématophile, se criblent progressivement de petites vacuoles sphériques à contours nets. La teinte générale du cytoplasme passe progressivement du noir violacé au gris ardoise clair. Peu à peu les contours cellulaires s'estompent, deviennent imperceptibles, et les noyaux oblongs prennent un aspect crénelé. Finalement, il devient pratiquement impossible de retrouver ces petites cellules qui semblent avoir disparu à peu près complètement.

Ces modifications ne sont pas sans rappeler les « fantômes cellulaires » décrits par Aros et Vigh ([3]) chez *Lumbricus rubellus*.

Les « grands et moyens neurones » subissent les modifications suivantes : au départ, leur cytoplasme est chargé d'une neurosécrétion hématophile, celle-ci devient peu à peu phloxinophile en prenant des teintes qui passent graduellement du violacé au rouge franc. De petites vacuoles se forment, s'agrandissent et finalement toute trace de neurosécrétion disparaît. Mais cette catégorie cellulaire ne subit pas d'autres modifications structurales, les noyaux et les membranes cellulaires demeurent visibles. Ainsi les cellules neurosécrétrices montrent, sous l'influence des radiations lumineuses employées, une évolution très nette concernant leur activité; celle-ci subit une diminution progressive pouvant aboutir à un arrêt total.

Une analyse plus approfondie du phénomène, pour chaque radiation étudiée montra ce qui suit : pour la première catégorie de lumière, lumière blanche de 4 000 ergs/s/cm², le minimum d'activité est atteint avant le 3e jour pour les vers soumis à un éclairement permanent, le 3e jour pour un éclairement de 16 h sur 24 et plus tard, le 10e ou 11e jour, pour des durées d'éclairement plus faibles (8 et 10 h par 24 h). L'observation de nos coupes nous a montré qu'après la disparition des processus neurosécrétoires, on constate le retour de ceux-ci après une latence de 2 ou 3 jours et ce, bien que les conditions d'éclairement soient inchangées. De plus, cette reprise est précoce pour les vers très éclairés et beaucoup plus tardive pour ceux qui le sont moins.

Pour la seconde catégorie de lumière, lumière blanche de 900 ergs/s/cm², on observe bien les mêmes modifications objectivées par la disparition totale des neurosécrétions mais les minimums d'activité se trouvent décalés dans le temps. Ils apparaissent en effet à partir du 6e jour pour les vers constamment illuminés, les cellules neurosécrétrices ne se vident qu'à partir du 9e jour pour des individus soumis à des éclairements de 16 à 18 h, et encore plus tard, à partir du 11e-12e jour, pour des sujets éclairés pendant 10 ou 12 h. Comme dans le cas précédent, après le même temps de latence, les cellules neurosécrétrices reprennent leur activité et se chargent progressivement de produit.

Pour la troisième catégorie de lumière, lumière blanche de 2 600 ergs/s/cm² accompagnés d'infrarouges, les modifications cytologiques se déroulent encore comme ci-dessus. *Mais*, ici les cellules se vident rapidement entre le 1er et 3e jour selon la durée d'éclairement par 24 h et il ne se manifeste aucune reprise d'activité au bout de 24 jours.

En conclusion il semble que les éléments neurosécréteurs des ganglions cérébroïdes d'*Allolobophora chlorotica* sont sensibles aux radiations lumineuses. Des variations combinées d'intensité, de durée et de nature provoquent une diminution progressive et une cessation de la neurosécrétion. A sa limite le phénomène conduit à la disparition des cellules *a* prenant

ainsi l'allure d'un processus holocrine. Dans le cas des « grands et moyens neurones » qui conservent leur individualité, la reprise d'activité, bien que les conditions d'éclairement soient maintenues, suggère un rapprochement avec le « phénomène d'échappement » bien connu en physiologie. Dans le cas des petites cellules *a* il pourrait se faire que le produit décelé à nouveau, tire son origine, non pas des cellules primitives, mais d'éléments néoformés se substituant à elles.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) J. Michon et F. Alaphilippe, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 835.
(2) H. Herlant-Meewis, *Bull. Acad. Belg.*, Cl. Sc., 41, 1955, p. 500-506.
(3) B. Aros et B. Vigh, *Acta Biol.*, Hung., 13, (2), 1962, p. 177-192.

(*Laboratoires de Biologie animale et d'Écophysiologie de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

ÉTHOLOGIE. — *Sur la succession des activités de la fondatrice de* Halictus nigripes *Lep.* Note (*) de Mme Cécile Plateaux-Quénu, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On étudie dans quel ordre se déroulent les diverses activités de la fondatrice de *Halictus nigripes* : construction des cellules, approvisionnement en pollen, ponte et fermeture des cellules. On compare, à cet égard, *Halictus nigripes* à *Halictus calceatus* et à *Halictus marginatus.*

Après avoir établi le caractère social de *Halictus nigripes* Lep. ([1]), nous avons étudié quelques traits du comportement de la fondatrice.

Les observations suivantes ont été faites dans des cages conçues par A. Steiner ([2]). Le terrain de nidification y est divisé en éléments juxtaposés remplis de terre, à parois verticales vitrées. Chaque élément a 22 cm de long, 2 cm d'épaisseur, 15 cm de profondeur. Il peut être aisément retiré de la cage comme un livre d'une bibliothèque et l'espace laissé libre comblé par une planchette en bois de dimensions appropriées. La faible épaisseur de chaque élément oblige l'Insecte à creuser des cellules contre les parois vitrées.

La fondatrice de *Halictus nigripes* creuse son nid. Elle accumule à l'entrée de ce nid des déblais importants. Puis elle commence à récolter du pollen. Examinons le nid à ce moment précis. Il comprend un large conduit terminé par une cellule de type banal. Après le premier jour de récolte, la fondatrice creuse autour de l'unique cellule une galerie qui l'isole partiellement de la terre environnante. Quand la cellule a reçu un pain d'abeille, la fondatrice la laisse ouverte, puis en creuse une deuxième, l'approvisionne en pollen, l'isole de la terre environnante, la laisse ouverte, puis en creuse une troisième, l'isole de la terre environnante, la laisse ouverte. Alors seulement l'Insecte commence à pondre ([3]).

Cette succession d'activités a pu être observée, d'une part directement par examen des nids ou des tronçons de nids situés contre les parois vitrées, d'autre part indirectement de la manière suivante :

Une fondatrice creuse son nid les 13 et 14 juin. Le 18, elle commence à récolter du pollen. Elle ne dispose, ce jour, que de pollen blanc de *Centaurea jacea.* Elle en récolte quatre charges et, le lendemain, trois charges. Le 20 juin, nous lui offrons du pollen jaune d'*Hypochœris radicata.* L'Insecte en récolte quatre charges et, le lendemain, quatre autres charges. Le 22 juin, nous mettons à sa disposition du pollen bleu de *Carduus nutans.* L'Insecte en récolte dix charges. Le 23 juin, il ne se montre pas. Dans la nuit du 23 au 24, de nouveaux déblais de terre apparaissent à l'entrée

du nid. Le 24 juin, l'Insecte reparaît et récolte quatre charges de pollen blanc de *Centaurea jacea*. Le même jour, nous examinons le nid. Celui-ci comprend quatre cellules bien serrées et parallèles entre elles, formant un bloc collé à l'une des vitres par le fond et entouré d'une galerie. Les cellules sont rattachées aux parois de la galerie par des piliers de terre. Ce nid est très voisin, par sa structure, de celui de *Halictus calceatus* Scop. ([5]). Les trois cellules supérieures, A, B et C, sont fermées; la quatrième, cellule inférieure D, est ouverte. A renferme un œuf frais sur un pain d'abeille blanc, B un œuf segmenté sur un pain d'abeille jaune, C une petite larve sur un pain d'abeille bleu, D un demi-pain d'abeille blanc pétri en une boule et non laissé en vrac.

Résumons la situation dans le tableau suivant :

18 juin	4 *Centaurea*	A : pain d'abeille blanc	Cellules fermées
19 »	3 *Centaurea*	+ un œuf frais	
20 »	4 *Hypochœris*	B : pain d'abeille jaune	
21 »	4 *Hypochœris*	+ un œuf segmenté	
22 »	10 *Carduus*	C : pain d'abeille bleu + petite larve	
23 »	Rien, puis creusement		
24 »	4 *Centaurea*	D : demi-pain d'abeille blanc	Cellule ouverte

Examinons le groupe ABC : A, première cellule approvisionnée, a reçu l'œuf la dernière; C, dernière cellule approvisionnée, a reçu l'œuf la première. Nous pouvons dater la ponte avec une assez grande précision. Elle a commencé après la confection du dernier pain d'abeille, soit le 22 juin, et a pris fin le 24, quand l'Insecte, après avoir creusé une nouvelle cellule D, a recommencé à récolter du pollen. La fondatrice pond ses œufs successivement sur les pains d'abeille préalablement disposés dans les cellules A, B, C. Puis elle bouche l'entrée de ces cellules avec de la terre.

La succession des activités de *Halictus nigripes* est donc d'un type particulier qui placerait cette espèce entre *Halictus calceatus* ([5]) et *Halictus marginatus* ([6]). Chez *Halictus calceatus*, rappelons-le, nous avons le schéma suivant :

— creusement de la cellule n° 1;

puis :

— approvisionnement de la cellule n° 1;

puis :

— ponte dans la cellule n° 1;

puis :

— fermeture de la cellule n° 1;

puis :

— creusement de la cellule n° 2;

etc.

Chez *Halictus marginatus*, nous trouvons le schéma suivant :

— creusement de toutes les cellules;

puis :

— approvisionnement de toutes les cellules;

puis :

— ponte dans toutes les cellules (les cellules demeurent ouvertes).

Chez *Halictus nigripes*, le schéma de comportement serait le suivant :

— creusement de la cellule n° 1;

puis :

— approvisionnement de la cellule n° 1;

puis :

— creusement de la cellule n° 2;

puis :

— approvisionnement de la cellule n° 2;

puis :

— creusement de la cellule n° 3;

puis :

— approvisionnement de la cellule n° 3;

puis :

— ponte dans la cellule n° 3;

puis :

— fermeture de la cellule n° 3;

puis :

— ponte dans la cellule n° 2;

puis :

— fermeture de la cellule n° 2;

puis :

— ponte dans la cellule n° 1;

puis :

— fermeture de la cellule n° 1;

puis :

— creusement de la cellule n° 4;

puis :

— approvisionnement de la cellule n° 4;

etc.

Il existe donc déjà, chez la fondatrice de *Halictus nigripes*, une certaine dissociation entre les activités d'approvisionnement et de ponte, dissociation qui n'existe pas chez *Halictus calceatus*, mais qui est totale chez *Halictus marginatus*. Chez celle-ci, rappelons-le, la ponte survient environ un mois après la confection des pains d'abeille.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) C. PLATEAUX-QUÉNU, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2331.

(2) Sous presse.

(3) Nous sommes en désaccord, sur ce point, avec Ch. Ferton qui disait, en 1905 (4), de *Halictus nylanderi* Pérez (= *nigripes* Lep.) : « L'*Halictus nylanderi* fore dans le sable une galerie, au fond de laquelle il creuse, comme la plupart de ses congénères, une cellule, dont il consolide les parois sur une mince épaisseur en l'humectant d'un liquide salivaire, et en l'enduisant d'une légère couche de vernis. Cette première chambre étant approvisionnée et close, il en creuse successivement d'autres auprès d'elle, et ce n'est qu'à la fin des travaux qu'il isole l'ensemble de cellules ainsi formé du sol qui l'entoure. »

(4) CH. FERTON, *Ann. Soc. ent. Fr.*, 74, 1905, p. 60.

(5) C. PLATEAUX-QUÉNU, *Ins. Soc.*, 11, n° 1, 1964, p. 91-96.

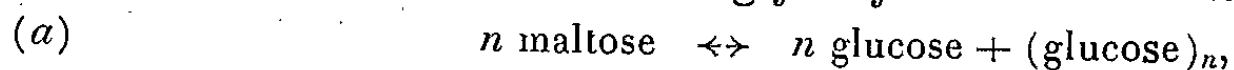
(6) C. PLATEAUX-QUÉNU, *Ann. Biol.*, 35, fasc. 9-10-11-12, 1959, p. 363.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

BIOCHIMIE. — *Aspects biochimiques et génétiques du métabolisme du maltose chez* Escherichia coli K 12 [1]. Note (*) de M. **Maxime Schwartz**, présentée par M. Robert Debré.

La maltodextrine phosphorylase d'*Escherichia coli*, dont une caractérisation partielle a été réalisée, fait partie du système métabolique spécifique du maltose. Le gène de structure gouvernant sa synthèse pourrait se trouver dans le même opéron que celui de l'amylomaltase. Le gène de la maltose-perméase, par contre, aurait une localisation chromosomique différente, quoique étant soumis à la même régulation par le maltose.

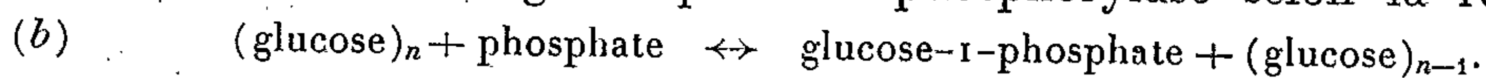
La faculté d'utiliser le maltose comme source de carbone et d'énergie est associée chez *Escherichia coli* à la présence d'au moins deux systèmes enzymatiques spécifiques : la maltose-perméase [[2], [3], [4]] et l'amylomaltase [[4] à [7]]. Ces deux systèmes sont inductibles par le maltose et présentent une étroite spécificité d'action à son égard. La maltose-perméase concentre le maltose du milieu de culture à l'intérieur de la cellule. L'amylomaltase catalyse alors la transglycosylation schématisée par



(*a*) n maltose $\leftrightarrow$ n glucose + (glucose)$_n$,

où (glucose)$_n$ représente un polymère de résidus glucose en liaison $\alpha(1 \rightarrow 4)$.

Dès 1949, Doudoroff et coll. [8] ont montré que ce polyglucose était vraisemblablement dégradé par une phosphorylase selon la réaction



(*b*) (glucose)$_n$ + phosphate $\leftrightarrow$ glucose-1-phosphate + (glucose)$_{n-1}$.

Nous avons pu confirmer cette hypothèse en purifiant et caractérisant la maltodextrine phosphorylase d'*Escherichia coli*, qui est apparue coinductible avec l'amylomaltase et la maltose-perméase. Une analyse du déterminisme génétique de la biosynthèse de ces trois protéines a parallèlement été entreprise.

*La maltodextrine phosphorylase d'*Escherichia coli. — La mesure de cette activité enzymatique consiste dans la détermination de la quantité de glucose-1-phosphate libérée dans la réaction (*b*) en fonction du temps. Le glucose-1-phosphate est dosé enzymatiquement selon la méthode de Kalckar [9]. Cette méthode a permis de déceler une activité phosphorylasique dans des extraits d'*Escherichia coli*. Très faible pour des bactéries cultivées en présence de glycérol comme source unique de carbone, elle est 25 fois plus élevée pour des bactéries cultivées en présence de maltose. La phosphorylase est donc inductible par le maltose. Aucun des autres disaccharides ou α-glucosides essayés (notamment α-méthyl- et α-phényl-glucoside, tréhalose lactose et mélibiose) ne possède cette propriété.

Une purification partielle de la phosphorylase a été réalisée. Les étapes essentielles en sont un traitement thermique, deux précipitations au sulfate d'ammonium, et une chromatographie sur colonne de diaminoéthyl-aminoéthyl cellulose. L'activité spécifique de la fraction obtenue est 50 fois plus élevée que celle de l'extrait brut, et le rendement est de 40 %

environ. La totalité des protéines étrangères contenues dans cette fraction et révélées par ultracentrifugation analytique et électrophorèse sur gel d'acrylamide n'excède pas 10 % du composant principal, contenant l'activité phosphorylase.

Les principales propriétés enzymatiques de la phosphorylase ont été étudiées. Parmi les polyglucoses commerciaux essayés (glycogènes, amidons et dextrines), ce sont les dextrines ayant de l'ordre de 10 résidus glucose par extrémité réductrice qui ont permis d'obtenir les plus fortes activités.

La constante de sédimentation de l'enzyme a été évaluée à 8 unités Svedberg en gradient de saccharose et par ultracentrifugation analytique. Cette valeur associée à des résultats préliminaires concernant le coefficient de diffusion permet d'attribuer à la protéine une masse moléculaire voisine de 170 000 g.

Il était, d'autre part, intéressant de rechercher si la phosphorylase d'*Escherichia coli*, contenait du pyridoxal-phosphate dans sa molécule, comme c'est le cas pour la glycogène-phosphorylase du muscle de lapin ([10]). Les résultats obtenus jusqu'à présent, sans permettre d'identifier ce coenzyme de façon certaine, donnent néanmoins d'assez forts arguments dans ce sens. Le spectre de l'enzyme purifié présente un épaulement à 335 mμ, comme celui de la phosphorylase du muscle de lapin. Le surnageant perchlorique de l'enzyme présente les propriétés spectrales caractéristiques des vitamines B 6 et contient un composé réagissant à la phénylhydrazine de la même façon que le pyridoxal ou le pyridoxal-phosphate ([11]). Si nous admettons que ce composé est effectivement du pyridoxal-phosphate, la réaction à la phénylhydrazine permet de doser une molécule de coenzyme par molécule d'enzyme.

Le déterminisme génétique des enzymes spécifiques du métabolisme du maltose. — La maltose-perméase, l'amylomaltase et la maltodextrine phosphorylase étant coinductibles par le maltose, il était possible d'envisager que les gènes de structure gouvernant la synthèse de ces trois enzymes forment un « opéron » ([12]). La possibilité de confirmer, ou d'infirmer, cette hypothèse était liée à l'étude de bactéries possédant des mutations sur chacun de ces gènes. Les mutants obtenus ont été classés en quatre catégories résumées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Types de mutants déficients dans le métabolisme du maltose.

Type.	EMB maltose (*).	EMB dextrines (*).	Perméase.	Amylo-maltase.	Phospho-rylase.
1	—	—	—	—	—
2	—	+	+	—	+
3	—	—	—	+	+
4	+	—	+	+	—

(*) Les signes + ou — portés dans ces deux colonnes indiquent si le type de mutant est capable ou non de métaboliser le maltose ou les dextrines comme l'indique la couleur de ses colonies sur boîtes d'agar à l'éosine bleu de méthylène (EMB) contenant maltose ou dextrines.

Des mutants des types 1 et 2 ont été déjà isolés, par Lederberg notamment et étudiés par Wiesmeyer et Cohn [4] en ce qui concerne perméase et amylomaltase. Aucun mutant du type 3 n'a été signalé dans la littérature. Un mutant du type 4 (déficient en phosphorylase) n'a pu être isolé qu'après que nous eussions démontré que la phosphorylase et la maltose-perméase conféraient à *Escherichia coli* la faculté d'utiliser les malto-dextrines comme source de carbone. Cette démonstration repose sur trois groupes d'observations :

1° *La souche sauvage peut utiliser les maltodextrines comme source de carbone :* La vitesse de croissance est la même en présence de dextrines et en présence de maltose.

2° *Les dextrines ne sont pas hydrolysées en glucose ou maltose préalablement à leur utilisation par la cellule :* En effet une souche, déficiente en activité glucokinasique [13], dont la croissance est nulle en présence de glucose et très lente en présence de maltose, a une croissance normale en présence de dextrines.

3° *La maltose-perméase est indispensable à la pénétration des dextrines dans la cellule, mais l'amylomaltase ne l'est pas à leur dégradation :* En présence de dextrines, les mutants des classes 1 et 3 ont une croissance nulle, et les mutants du type 2 une croissance normale.

La preuve définitive que la phosphorylase jouait un rôle prépondérant dans l'utilisation des dextrines par *Escherichia coli* est venue du fait qu'il a été possible d'isoler un mutant déficient en phosphorylase parmi les mutants incapables de métaboliser les dextrines. Ce mutant, non seulement est incapable de dégrader les dextrines qui lui sont fournies, mais il les condense pour former un produit donnant avec l'iode la coloration bleue caractéristique des chaînes linéaires de l'amidon. Ce phénomène, dont le mécanisme enzymatique n'a pas encore été étudié, aboutit à l'apparition de formes géantes non viables chez le mutant cultivé en milieu synthétique dextriné.

L'étude des divers types de mutants du tableau I a permis d'obtenir deux groupes de résultats :

1° L'induction par le maltose de deux des enzymes composant le système peut être réalisée à un taux normal dans les mutants ne possédant pas la troisième enzyme. Ceci fournit un très fort argument en faveur d'une induction simultanée des trois composants par le maltose, à l'exclusion de toute induction séquentielle de l'un d'entre eux par le produit d'une réaction catalysée par l'un des deux autres.

2° Une première localisation chromosomique grossière a été réalisée pour les différents types de mutations, par des croisements de bactéries mâles Hfr avec des bactéries F^-. Les résultats indiquent que les gènes de la phosphorylase et de l'amylomaltase sont situés très près l'un de l'autre au locus mal-A [14] de la carte génétique, au voisinage du locus « streptomycine ». Le gène de la maltose-perméase, par contre, est situé

dans une autre région du chromosome, probablement au locus mal-B [14] au voisinage du locus « leucine ».

Un problème en cours d'étude réside dans l'existence de mutations du type 1 (déficiences simultanées dans les trois composants du système) dans chacune de ces deux régions.

Conclusion. — L'étude préliminaire du métabolisme du maltose chez *Escherichia coli* a fourni deux types de résultats. En premier lieu, elle a permis de mettre en évidence une maltodextrine phosphorylase bactérienne se distinguant nettement par la taille de son substrat polyglucosidique des phosphorylases des organismes supérieurs animaux ou végétaux. La possibilité d'obtenir à l'état très purifié des phosphorylases d'organismes aussi différents que le lapin et *Escherichia coli*, devrait permettre de jeter une lumière nouvelle sur certains problèmes comme le rôle du pyridoxal-phosphate dans ces enzymes. Les résultats génétiques permettent, d'autre part, d'envisager une régulation de la biosynthèse des enzymes de la chaîne métabolique du maltose par un double opéron, selon un processus à rapprocher de la régulation des systèmes du galactose et de l'arabinose.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide du « Jane Coffin Childs Memorial Fund », du « National Institute of Health », du « Commissariat à l'Énergie Atomique » et de la « Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique ».

(2) Quoique la nature réellement « enzymatique », ou même protéique, des perméases ne soit pas démontrée, la maltose-perméase sera, pour la commodité d'expression, qualifiée d'enzyme dans cette communication.

(3) G. Cohen et J. Monod, *Bact. Rev.*, 21, 1957, p. 169.

(4) H. Wiesmeyer et M. Cohn, *Biochim. Biophys. Acta*, 39, 1960, p. 417, 427 et 440.

(5) J. Monod et A. M. Torriani, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 240.

(6) A. M. Torriani et J. Monod, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 718.

(7) J. Monod et A. M. Torriani, *Ann. Inst. Pasteur*, 78, 1950, p. 65.

(8) M. Doudoroff, W. Z. Hassid, E. W. Putman, A. L. Potter et J. Lederberg, *J. Biol. Chem.*, 179, 1949, p. 921.

(9) A. Munch-Petersen et H. M. Kalckar, *Methods in enzymology*, Colowick et Kaplan, II, p. 675.

(10) T. Baranowski, B. Illingworth, D. H. Brown et C. F. Cori, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 16.

(11) H. Wada et E. E. Snell, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2089.

(12) F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318.

(13) D. G. Fraenkel, F. Falcoz-Kelly et B. L. Horecker, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 1207.

(14) A. L. Taylor et M. Thoman, *Genetics*, 50, 1964, p. 659.

(Service de Biochimie cellulaire de l'Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.)

BIOCHIMIE. — *Localisation des chaînes glucidiques dans la molécule du fibrinogène* (1). Note (*) de MM. **Laszlo Mester** et **Elemér Moczar**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par sulfitolyse selon Pechère la molécule du fibrinogène a été coupée en fragments de S-sulfofibrinogène. La fraction identifiée comme le S-sulfodérivé de la chaîne-T du fibrinogène, porte les chaînes glucidiques du fibrinoglycopeptide A.

L'action de l'enzyme protéolytique du *Streptomyces griseus* (« pronase ») a permis l'isolement de trois glycopeptides (fibrinoglycopeptides A, B et C) à partir du fibrinogène contenant 80 % de la totalité des glucides présents (2).

Les poids moléculaires des fibrinoglycopeptides A, B et C déterminés par ultracentrifugation (3) sont respectivement 2 800, 3 100 et 3 600. En tenant compte de la teneur en acides aminés de ces glycopeptides, le poids moléculaire de la fraction glucidique des fibrinoglycopeptides B et C est d'environ 2 400, et celle du fibrinoglycopeptide A d'environ 2 100. Ceci suggère que les trois glycopeptides isolés représentent six chaînes oligosaccharidiques, disposées en trois paires sur la molécule du fibrinogène. Les résultats analytiques ont montré que chaque chaîne glucidique des fibrinoglycopeptides B et C était composée de 3 molécules de D-glucosamine, 3 molécules de D-galactose, 4 molécules de D-mannose et de 2 molécules d'acide sialique. La composition de la chaîne glucidique du fibrinoglycopeptide A est similaire mais ne comporte qu'une seule molécule d'acide sialique (4).

Par sulfitolyse au moyen du sulfite de sodium selon Pechère [(5), (6)], la molécule du fibrinogène, constituée par trois sphères (ou six demi-sphères) de protéine, a été coupée en fragments de S-sulfofibrinogène, et deux fractions bien définies ont été isolées par électrophorèse selon la technique recommandée par Henschen (7). L'une de ces fractions (fraction 1) correspond à une des sphères du fibrinogène, identifiée comme

Tableau I.

	Dosage des hexoses (%)		
	par l'orcine.	par T. T. C.	par ferricyanure.
Fraction 1	2,45	2,17	1,5
» 2	2,46	1,95	1,7

Tableau II.

	Dosage de l'acide sialique par le réactif de Bial (%).	
Fraction 1	0,44	0,3
» 2	1,06	0,8

le S-sulfodérivé de la chaîne-T, possédant une molécule de tyrosine en position N-terminale. L'autre fraction (fraction 2), plus importante que la première, semble correspondre aux deux autres sphères du S-sulfo-fibrinogène.

La teneur en hexoses, déterminée par trois méthodes différentes [(8), (9), (10)] est très semblable dans les deux fractions (tableau I), alors que la teneur en acide sialique (11) de la première fraction est seulement la moitié de celle de la deuxième fraction (tableau II).

Ces résultats permettent de penser que la sphère représentée par la fraction 1 (chaîne-T) porte les chaînes glucidiques du fibrinoglycopeptide A, reconnu comme le moins riche en acide sialique. Il faut noter que cette même sphère protidique (chaîne-T) est celle, à partir de laquelle il n'y a pas de libération de peptide au cours de la coagulation sous l'action de la thrombine.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) Avec le concours des National Institutes of Health, Bethesda, Md., U. S. A. (Grant n° H-6926).

(2) L. Mester, E. Moczar, G. Medgyesi et K. Laki, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3210.

(3) Station Centrale d'Ultracentrifugation du C. N. R. S., Paris.

(4) L. Mester, E. Moczar, G. Vass et L. Szabados, *Proceedings of the N. A. T. O. Advanced Study Conference*, University of St. Andrews, 1964, Pergamon Press (sous presse).

(5) J.-F. Pechère, G. H. Dixon, R. H. Maybury et H. Neurath, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1364.

(6) J. B. Clegg et K. Bailey, *Biochim. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 525.

(7) A. Henschen, *Arkiv. Kemi*, 22, 1964, p. 1.

(8) C. Rimington, *Biochem. J.*, 34, 1940, p. 931.

(9) R. A. Fairbridge, K. J. Willis et R. G. Booth, *Biochem. J.*, 49, 1951, p. 23.

(10) J. T. Park et M. J. Johnson, *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 149.

(11) L. Svennerholm, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 604.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Le linalol dans l'essence de* Thymus vulgaris *L.* Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Jean Passet** et Mlle **Roseline Verdier**, transmise par M. Marcel Delépine.

Le taux de linalol dans l'essence de *Thymus vulgaris* L. ne subit que de faibles variations saisonnières pour une station bien délimitée, mais varie considérablement avec le lieu. Il est montré, par ailleurs, qu'au moment de la floraison, le linalol se présente toujours sous la forme lévogyre presque pure quelles que soient la composition et l'activité optique de l'essence.

Le linalol est l'un des alcools monoterpéniques les plus répandus dans le monde végétal. Il semble vraisemblable qu'il trouve son origine dans le géraniol, issu lui-même de la condensation du pyrophosphate d'isopenténylc. C'est au moment de l'isomérisation du géraniol qu'apparaîtrait la dissymétrie moléculaire, mais à l'état naturel cet alcool est presque toujours un mélange des diastéréoisomères dans lequel prédomine généralement la forme lévogyre.

Si, dans l'essence de *Thymus vulgaris* L., la présence du linalol a été reconnue depuis longtemps, on ne possède guère de renseignements précis sur son taux et, à plus forte raison, sur ses variations saisonnières; par ailleurs, on ignore l'importance de son activité optique.

Les présentes recherches ont pour objet de combler cette double lacune.

1. *Taux de linalol. Variations saisonnières.* — A notre connaissance, la seule détermination valable a été effectuée par Runti et Bruni ([1]) sur une essence italienne provenant du Plateau du Carso, par application de la chromatographie liquide-vapeur.

C'est également par cette méthode chromatographique que nous avons effectué toutes nos mesures (chromatographe Aerograph Hy-Fi; colonne 300 × 0,7 cm; silicone SE 30; température 85°; débit de gaz porteur : N_2, 20 ml/mn).

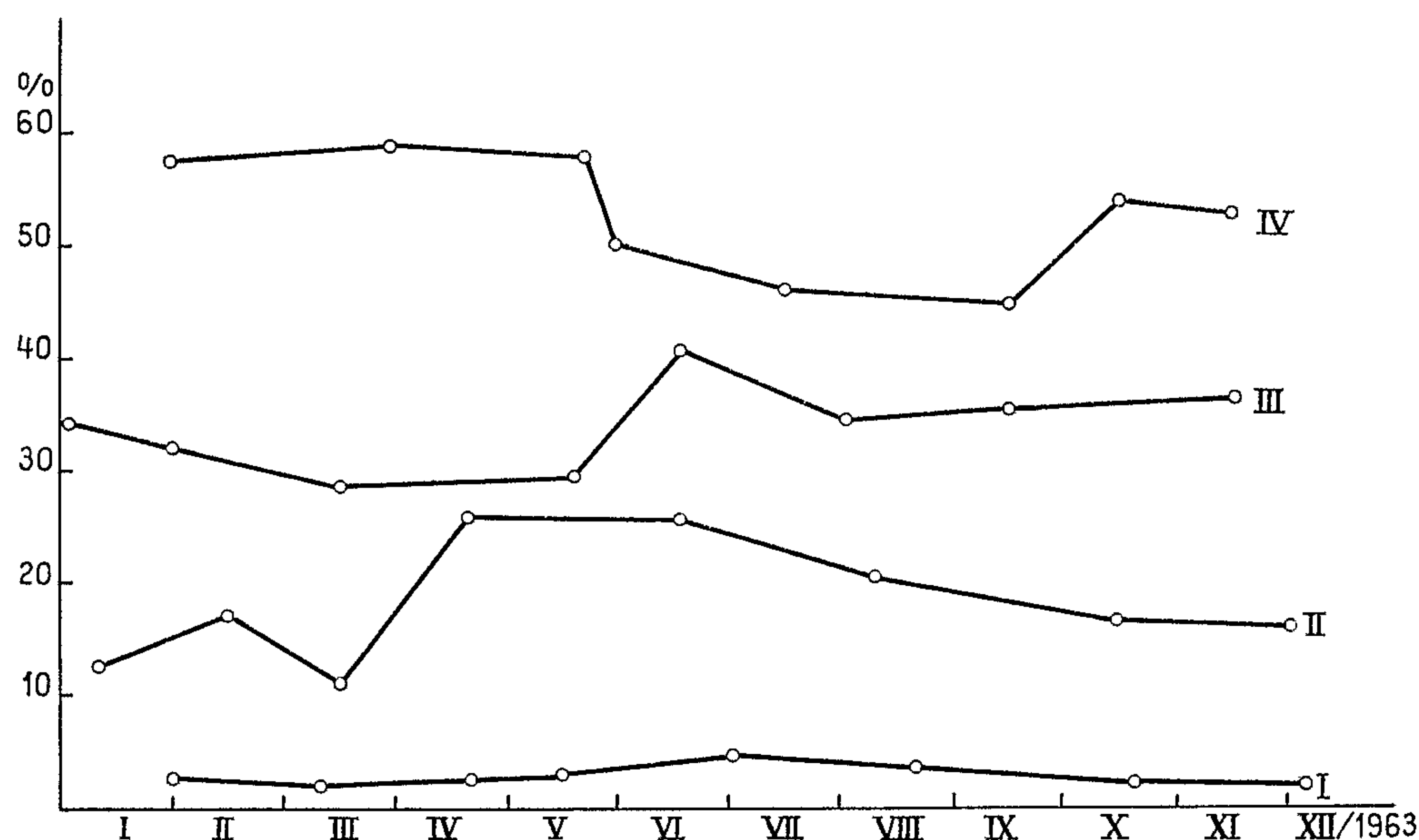
Nos premières observations sur des essences, toujours préparées par nos soins à partir de récoltes effectuées pour la plupart par nous-mêmes, en des lieux très divers du Midi de la France et à diverses périodes de l'année, faisaient ressortir une variabilité extraordinaire de composition ([2]).

Devant une telle complexité, nous avons été amenés à suivre les variations saisonnières des constituants, et tout spécialement du linalol, en faisant appel à des populations d'individus qui, morphologiquement identiques, nous paraissaient néanmoins physiologiquement très dissemblables.

L'analyse des résultats, portant sur plusieurs années, nous montra que, pour une station naturelle de faible étendue, le taux de linalol dans l'essence totale ne variait que relativement peu au cours de la végétation.

A titre d'exemples, nous rapportons ci-dessous les variations observées au cours de l'année 1963 pour quatre stations d'individus physiologiquement

différents : (I) Viols-le-Fort (Hérault); (II) Saint-Rémy-de-Provence (Bouches-du-Rhône); (III) La Vacquerie, altitude 600 m (Hérault); (IV) Val-Saint-Donat, altitude 600 m (Basses-Alpes).



Il apparaît donc que, pour une population localisée dans un espace restreint, le taux moyen annuel de linalol peut être considéré comme un élément caractéristique.

Cette remarque nous permet alors de tenter un essai de classification des types de cette espèce, s'appuyant sur la teneur en linalol de leurs essences. On peut ainsi distinguer :

a. un type pour lequel le taux demeure toujours très réduit, généralement voisin de 4 %, n'excédant jamais 10 %. L'essence, de faible activité optique ($[\alpha]_{589}$ 0 à — 6°) contient presque uniquement des substances aromatiques : *p*-cymène, carvacrol, thymol, et, au printemps, γ-terpinène en quantité appréciable ([3]). Les populations recouvrent sans discontinuité de très larges espaces dans les garrigues du bas Languedoc;

b un type pour lequel l'essence renferme un taux très élevé de linalol, supérieur à 50 %, atteignant parfois 80 %. Les essences d'activité moyenne ($[\alpha]_{589}$ — 10 à — 20°) sont dépourvues de substances aromatiques. Les populations sont éparses, certaines à une altitude voisine de 700 m : montagne de la Fage (Gard), Val-Saint-Donat (Basses-Alpes);

c. enfin, des types intermédiaires, également disséminés, très variables par leur activité optique ($[\alpha]_{589}$ + 17 à — 60°) se situent plus ou moins heureusement entre ces formes extrêmes. On les rencontre en Provence, à la limite des Préalpes (d'Aix-en-Provence à Menton), dans la vallée du Rhône, sur les contreforts cévennols de l'Hérault et du Gard et sur le versant méridional du plateau du Larzac.

2. *Formes optiques du linalol.* — Dans quelques essences issues de types chimiques très différents, le linalol a été isolé par chromatographie de partage gaz-liquide. Les multiples fractionnements ont été effectués sur colonne de carbowax, soit directement sur l'essence totale, soit après déphénolage alcalin et chromatographie sur alumine, lorsque ces opérations paraissaient nécessaires. Nous nous sommes assurés que toutes ces manipulations, ainsi que l'entraînement de l'essence, n'apportaient aucune modification du linalol, ni aucune racémisation des formes actives. Enfin, par un contrôle chromatographique nous avons vérifié que la pureté du linalol isolé était toujours supérieure à 99 %.

Ayant déterminé l'activité optique des échantillons de linalol pour diverses radiations et, compte tenu du pouvoir rotatoire indiqué par Naves ([4]) de la forme optiquement pure pour ces radiations, nous avons calculé le taux de chaque isomère actif. Dans le tableau ci-dessous, nous rapportons pour diverses stations : la date de récolte, l'activité optique de l'essence, le taux du linalol renfermé dans celle-ci, l'activité optique du linalol et, enfin, sa teneur en isomère lévogyre.

	Essence.		Linalol isolé.	
	$[\alpha]_{589}$.	Linalol (%).	$[\alpha]_{589}$.	Isomère lévogyre (%).
Escalette (1) (22 juin 1964)	—53°,7	12	—20°,39	96,4
Val-Saint-Donat (2) (2 mai 1963)	—11,0	55	—20,41	96,4
Lafage I (3) (16 juin 1963)	— 6,9	55	—20,82	97,4
Viols-le-Fort (1) (28 mai 1964)	— 1,2	5	—18,47	93,2
Pégayrolles (1) (18 juin 1963)	+ 5,0	14	—20,91	98,2
Arboras (1) (28 mai 1963)	+10,5	20	—19,08	94,1
Lafage II (3) (25 juin 1963)	+17,0	28	—20,28	97,1

Hérault (1); Basses-Alpes (2); Gard (3)...

Il est remarquable que la teneur en isomère lévogyre demeure toujours très élevée et sensiblement fixe, quelles que soient l'activité optique de l'essence totale et la teneur en linalol de celle-ci. Nous remarquerons, toutefois, que toutes les essences examinées à ce jour sont issues de plantes récoltées dans la période de végétation active, de telle sorte que l'éventualité de variations saisonnières ne peut actuellement être exclue.

Enfin, nous devons aussi signaler le cas aberrant d'une population qui a fourni le 18 juin 1963, une essence ($[\alpha]_{589}$ + 13°,9) dans laquelle l'isomère dextrogyre prédomine fortement. Cette anomalie, d'origine inconnue, est actuellement en cours d'étude.

(*) Séance du 15 février 1965.

([1]) C. Runti et G. Bruni, *Boll. Chim. Farm.*, 99, 1960, p. 435.
([2]) R. Granger, J. Passet et R. Verdier, *La France et ses Parfums*, 60, 1963, p. 225-230.
([3]) R. Granger, J. Passet et R. Verdier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5539.
([4]) Y. R. Naves, *Helv. chim. Acta.*, 29, 1946, p. 553.

(*Institut de Pharmacie industrielle* et *Faculté de Pharmacie, Laboratoire de chimie organique, Montpellier.*)

PHARMACOLOGIE. — *Étude autoradiographique de la répartition du constituant* I-A *de la pristinamycine* (7.293 R.P.) *chez la Souris*. Note (*) de MM. **Francis Bénazet** et **Guy Bourat**, transmise par M. Marcel Delépine.

Nous avons appliqué la technique de l'autoradiographie sur coupes de souris entière, décrite par Y. Cohen (1), à l'étude de la répartition *in vivo* du constituant I-A de la pristinamycine, nouvel antibiotique actif sur les germes Gram-positifs [(2), (3)].

Le produit a été tritié selon la méthode de Wilzbach par exposition de 1 g de produit à 8,2 Ci de tritium pendant 41 jours. Après élimination du tritium labile et chromatographies successives sur couches minces de silice, nous avons obtenu un produit pur de radioactivité spécifique voisine de 5 mCi/mg.

Une solution méthanolique du produit tritié a été diluée par 20 fois son volume d'eau additionnée de « Tween 80 » et administrée aux souris par voie orale. Les animaux ont été sacrifiés par immersion dans l'azote liquide, puis découpés au microtome en coupes sagittales épaisses de 30 μ; les coupes recueillies sur ruban adhésif ont été collées sur un film radiographique Kodak.

Au cours d'un premier essai, les souris ont reçu une dose de constituant I-A tritié de 0,1 mg/kg per os, soit 10 μCi par animal; cette radioactivité, trop faible, a nécessité une exposition des films de 5 mois; aussi, dans un deuxième essai, avons-nous administré 800 μCi par animal après dilution du produit tritié dans du constituant I-A non marqué de sorte que les souris ont reçu 8 mg/kg per os de produit marqué pour un poids total de constituant I-A de 200 mg/kg per os. De cette manière, le temps d'exposition des films a pu être ramené à 2 mois.

Résultats. — Nous avons rassemblé dans les figures 1 à 3 quelques photographies de coupes de souris traitées et, au-dessous de celles-ci, les radiographies correspondantes.

Sur les coupes, on identifie facilement les organes de l'animal et, sur les radiographies, le produit radioactif apparaît sous forme de taches plus ou moins foncées. L'examen simultané d'une coupe et de sa radiographie permet de localiser le produit tritié dans les divers organes et tissus; la comparaison de la densité des taches donne une idée des teneurs relatives des organes et des tissus en constituant I-A de la pristinamycine.

Les temps notés pour chaque série de photographies indiquent le délai écoulé entre l'administration du produit et le sacrifice de la Souris.

L'examen de ces photographies montre que :

1° *Une partie du produit est rapidement absorbée par voie digestive* et passe dans la circulation, comme le prouve la forte radioactivité du contenu vésical 30 mn après l'administration (*fig.* 1_1 et 1_3).

2° *Le produit est très vite éliminé de l'organisme;* 24 h après son administration, il n'en reste pratiquement plus dans l'organisme, à l'exception de traces dans la vessie (*fig.* 3_7 et 3_9).



Fig. 1 (1er essai).

30 mn. 1 h 15 mn.

3° *Tout au long de l'essai, la plus grande partie du produit se trouve dans le tractus digestif.*

4° En dehors de cette dernière localisation, *les teneurs les plus élevées se trouvent dans la vésicule biliaire, le foie et les reins.*

Sur les figures 3_4 et 3_5, la vésicule biliaire apparaît comme une tache arrondie noire très dense à la partie supéroantérieure du foie; au même moment (4 h 30 mn), la portion supérieure de l'intestin grêle est également très riche en produit.

Des organes pleins, c'est le foie qui contient les plus fortes concentrations de produit; sur les radiographies 3_1 à 3_6, sa masse tranche par son opacité homogène; au temps 4 h 30 mn la teneur est un peu plus faible que celle du temps 1 h 30 mn.

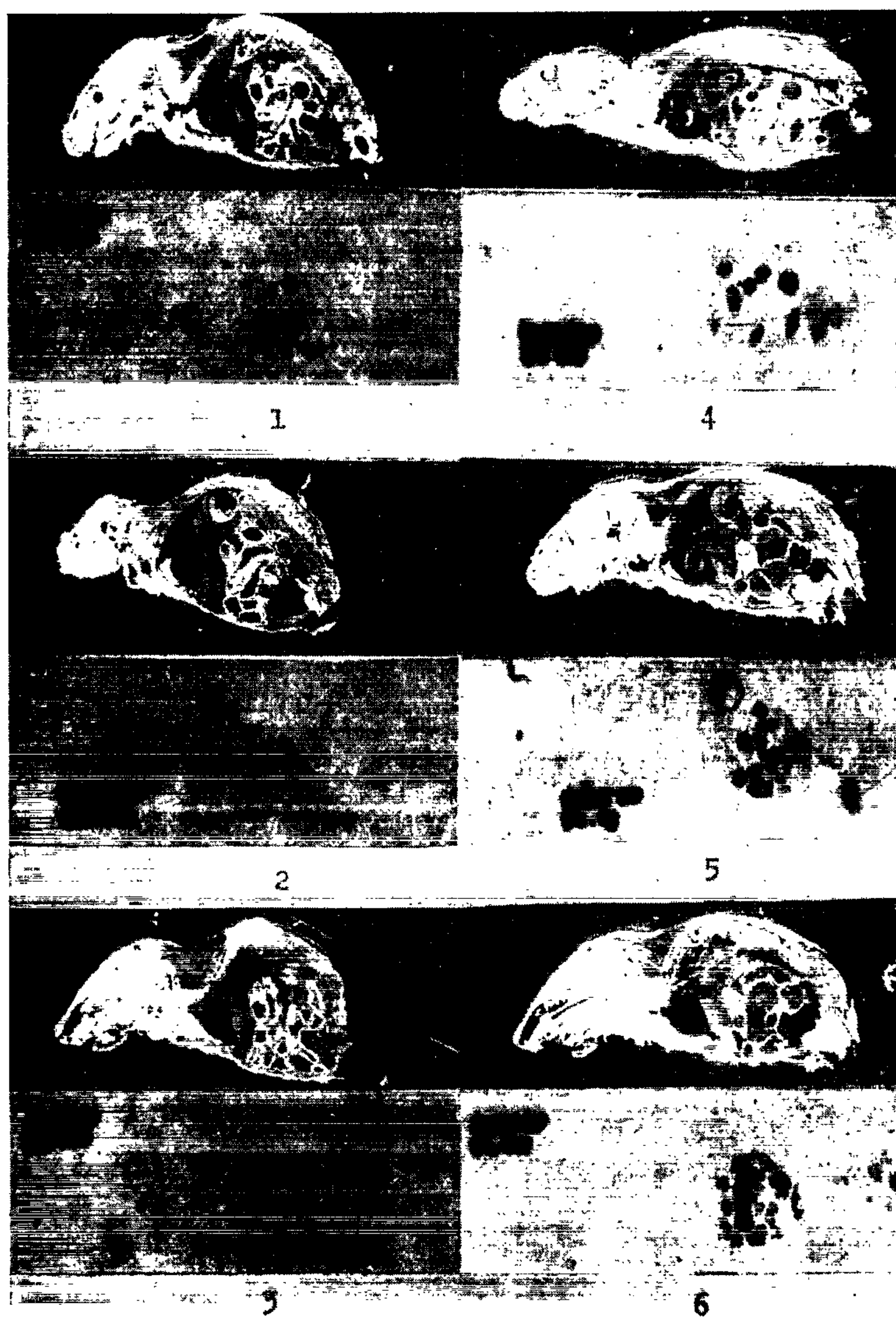


Fig. 2 (1er essai).
2 h 15 mn. 5 h.

Parmi les autres organes, seuls les reins contiennent une quantité appréciable de produit tritié; les radiographies des coupes 3_2 à 3_5 montrent que la région des calices et du bassinet est plus riche que le parenchyme.

5° En dehors du foie et des reins, *le constituant* I-A *ne semble pas manifester d'affinité pour les organes ou les tissus.*

6° *Le constituant* I-A *ne traverse pas la barrière méningée*, comme le montre la radiographie 3_1 sur laquelle l'encéphale et la moelle épinière apparaissent en clair.

7° *Le constituant* I-A *ne se fixe pas sur le tissu osseux.*

8° *Les diverses voies d'élimination du produit sont les fèces, l'urine et la bile.*

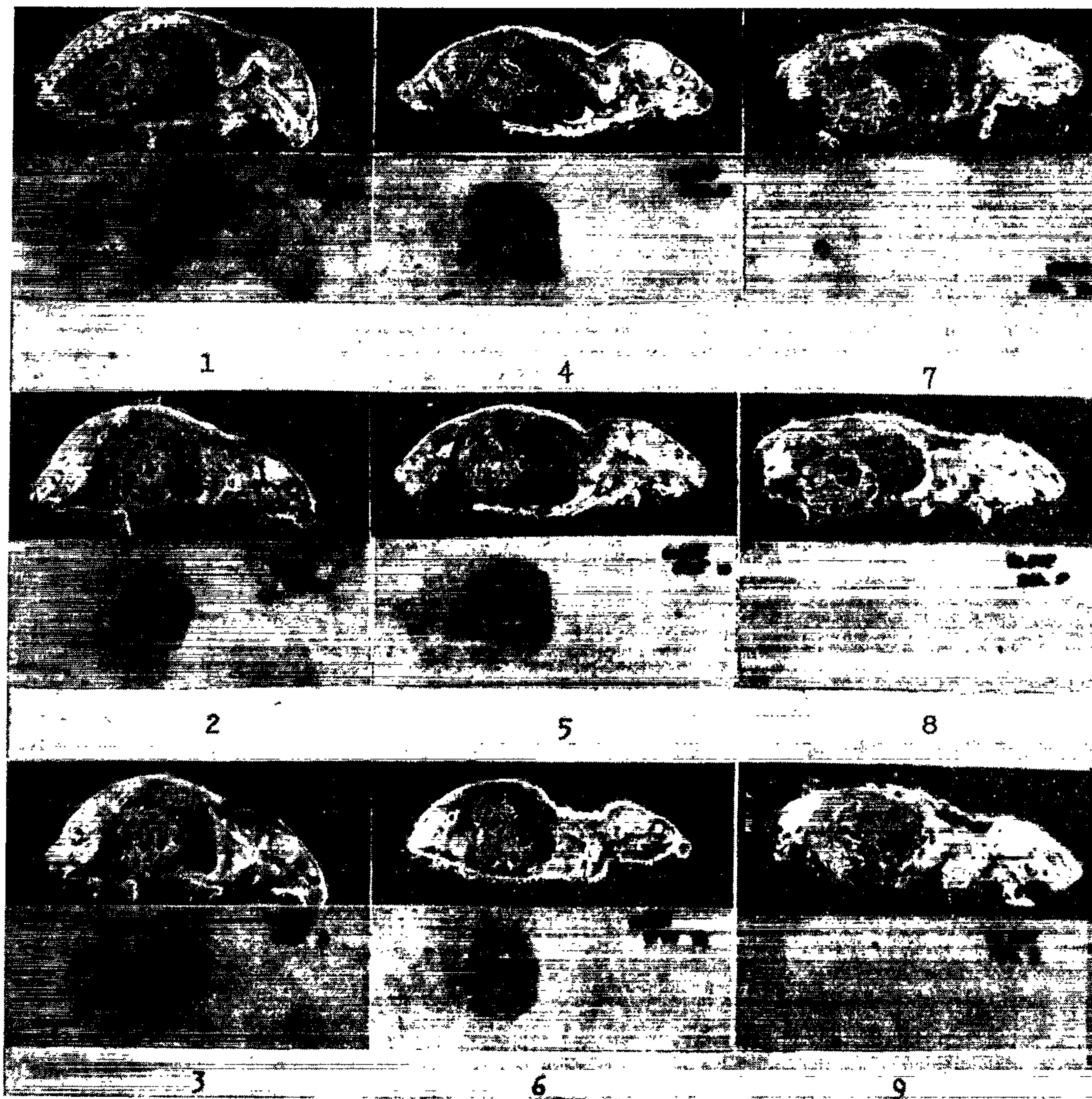


Fig. 3 (2e essai).

1 h 30 mn. 4 h 30 mn. 24 h.

Conclusion. — L'autoradiographie permet de mettre en évidence l'absorption relativement faible du constituant I-A de la pristinamycine, la rapidité de son absorption et de son élimination, la répartition relativement uniforme du produit dans l'organisme, sauf dans le foie qui en contient relativement beaucoup et le système nerveux central qui n'en contient pas, ainsi que son excrétion importante par la bile.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) Y. Cohen et H. Delassue, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 300.
([2]) F. Bénazet et coll., *Sém. Thérapeutique*, 38, 1962, p. TH-13.
([3]) J. Preud'homme, A. Belloc, Y. Charpentie et P. Tarridec, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1309.

(*Laboratoire de Recherches des Usines chimiques Rhône-Poulenc, 9, quai Jules Guesde, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

MICROBIOLOGIE. — *Sur les échanges salins des mycobactéries. Variations de résistivité électrique sous l'action de la chaleur, de l'isoniazide, de la streptomycine.* Note (*) de Mme **Denise Zivy**, M. **François-Michel Lévy** et Mme **Lucette Buisson**, présentée par M. Robert Debré.

Les résultats des mesures de résistivité électrique sont confrontés avec les nombres fournis par les dosages de sodium et de potassium et par les comptes de colonies.
L'attaque des mycobactéries par divers agents bactéricides est étudiée à l'aide de ces techniques.

Nous avons précédemment montré que lorsqu'on chauffe de 25 à 75°C une suspension de mycobactéries préparée avec un diluant et selon une technique appropriés, sa résistivité électrique ρ, d'abord élevée, diminue dans des proportions importantes ([1]). L'étude des variations de ρ en fonction de la température a été poursuivie dans une série d'expériences faites sur des suspensions de B. C. G. en eau distillée additionnée de triton WR 1339, dans les conditions déjà décrites. Les mesures sont effectuées 24 h après la mise en suspension et portent sur la résistivité électrique de la phase liquide.

1° Une partie des expériences a comporté, outre les mesures de résistivité électrique, des dosages de sodium et de potassium et des comptes de colonies. Ceux-ci ont été pratiqués selon la méthode de Krohn-Leblois, en ensemençant sur milieu de Löwenstein-Jensen ([2]) des échantillons prélevés en cours de chauffage sur une suspension dont on déterminait, aux différentes températures, la résistivité électrique ρ. Nous avons ainsi pu tracer les courbes représentant en fonction de l'inverse de la température absolue T, les variations de ρ d'une part (courbe 2, *fig.* 1), celles du nombre d'unités vivantes par millilitre d'autre part (courbe 1, *fig.* 1). Parallèlement, nous avons procédé à des dosages photométriques de sodium et de potassium dans la phase liquide de chaque échantillon, en écartant les germes par centrifugation. Les résultats de ces dosages sont groupés sur le tableau I.

Tableau I.

Teneur en sodium et en potassium du liquide de suspension
(exprimée en milliéquivalents par litre).

	25°C.	40°C.	48°C.	68°C.	75°C.
Na	0,13	0,13	0,15	0,18	0,18
K	0,16	0,16	0,19	0,27	0,27

Entre 25 et 40°C, c'est-à-dire jusqu'au point A, l'élévation de température ne semble pas avoir d'influence : on retrouve la même valeur pour les comptes de colonies, et la résistivité électrique varie, comme lorsque

le diluant est étudié seul, selon la loi $\log\rho = W/KT$, où K est la constante de Boltzmann, W l'énergie d'activation (W = 0,132 eV). Les électrolytes retenus à l'intérieur des corps bacillaires ne diffusent pas dans le liquide de suspension. Les chiffres concernant le sodium et le potassium ont les mêmes valeurs à 25 et à 40°C.

Entre 40 et 48°C (points A et B des courbes) le nombre d'unités vivantes ne diminue toujours pas. Par contre, on constate une baisse accélérée de la résistivité électrique et la teneur du liquide de suspension en sodium et en potassium augmente.

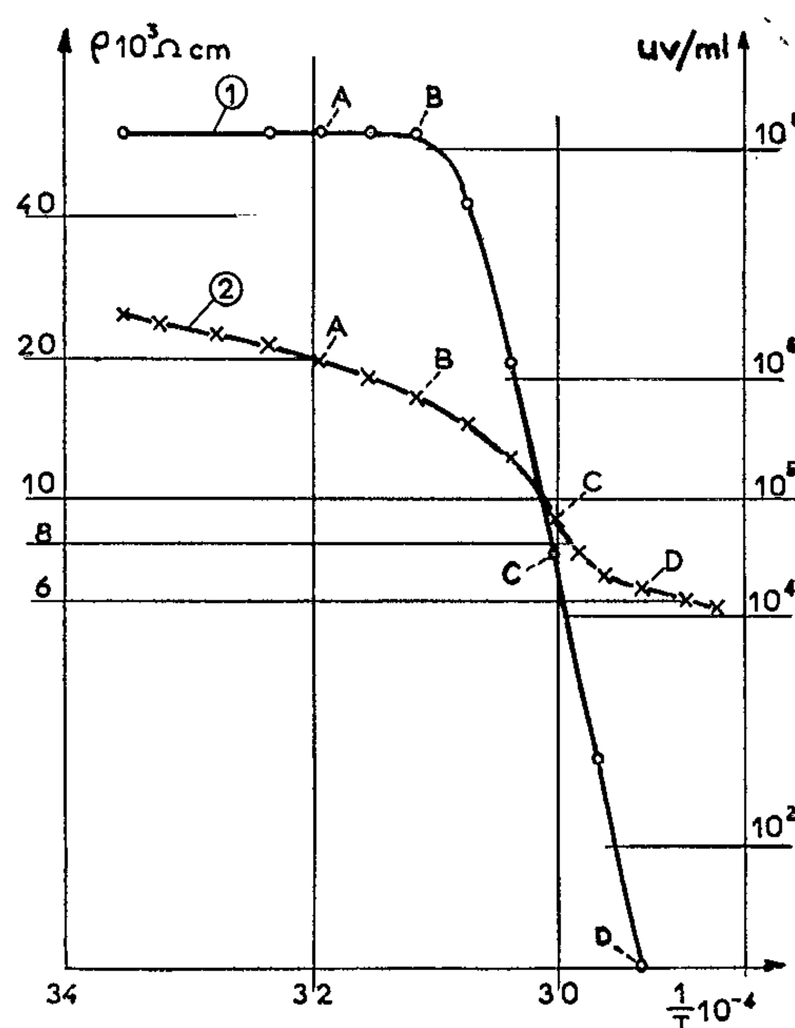


Fig. 1.

A partir de 48°C, et très rapidement, le nombre d'unités vivantes diminue : 230 000 000 u. v./ml à 48°C; 56 000 000 u. v./ml à 52°C; 2 000 000 u. v./ml à 56°C; 50 000 u. v./ml à 60°C, cependant que la baisse de résistivité électrique s'accélère considérablement quoique moins brutalement, atteignant son maximum autour de 60°C (point C). A cette température, la presque totalité des germes sont morts, ou plus précisément incapables de se multiplier dans les conditions de culture qui leur sont offertes.

A 68°C (point D) il n'y a plus de germes vivants. A partir de cette température, la résistivité électrique de la suspension varie à nouveau selon la loi $\log\rho = W/KT$ (W reprenant la même valeur 0,132 eV.).

Il est permis d'en conclure qu'à partir de 68°C, l'échange d'électrolytes s'effectue librement entre les corps bacillaires et le liquide de suspension : un chauffage plus poussé laisse inchangée la teneur de celui-ci en sodium et en potassium.

2° Les bacilles libérant leurs électrolytes lorsqu'on les tue par la chaleur, il s'ensuit qu'un premier chauffage leur fait perdre la propriété de laisser diffuser une quantité notable d'ions lors d'un deuxième chauffage. C'est ce que met en évidence l'expérience suivante : 10 ml de culture de B. C. G. en milieu liquide de Dubos sont placés pendant 1 h dans un bain-marie à 75°C. Les bacilles sont ensuite lavés et mis en suspension dans l'eau triton. La résistivité électrique de la suspension est beaucoup plus élevée que celle d'une suspension témoin préparée avec des germes vivants. En effet, les germes tués ayant perdu antérieurement la plus grande partie de leurs électrolytes, n'en contiennent plus assez pour abaisser beaucoup la résistivité électrique du diluant, qui passe de 50 000 à 46 000 Ω/cm durant les heures précédant le chauffage; dans les mêmes

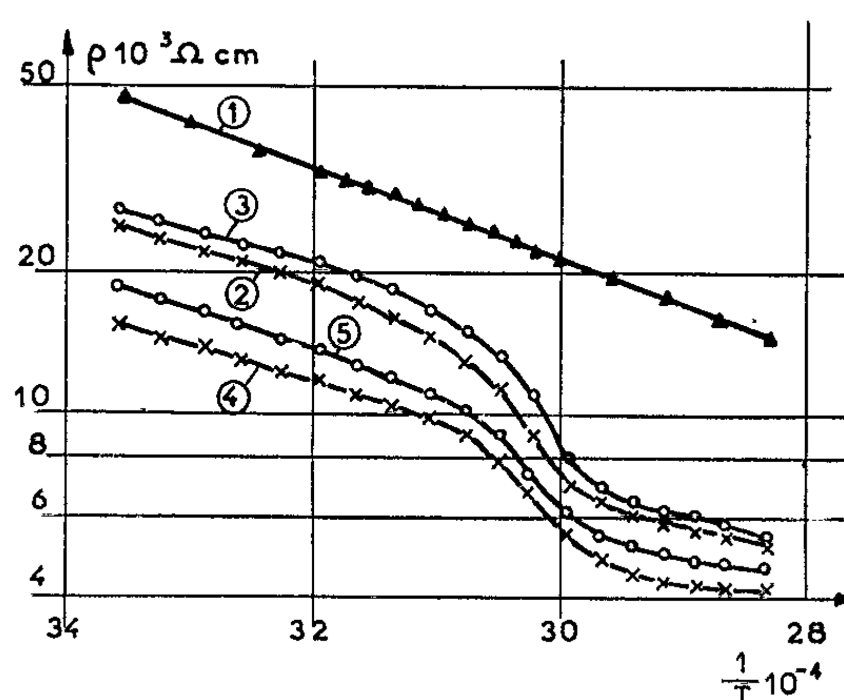


Fig. 2.

conditions, les bacilles vivants abaissent la résistivité électrique de la suspension témoin jusqu'à 17 000 Ω/cm. Pour la même raison, lorsqu'on chauffe de 25 à 75°C, la courbe représentant les variations de ρ en fonction de 1/T établie pour la suspension de germes morts est une droite (courbe 1, *fig.* 2) comme dans le cas des solutions minérales : il n'est pas apparu d'ions nouveaux dans le liquide de suspension au cours du chauffage.

3° Nous avons cherché s'il était possible de mettre en évidence l'attaque des germes par l'isoniazide et par la streptomycine, en utilisant la méthode conductimétrique.

a. A 10 ml de culture de B. C. G. en milieu liquide de Dubos, on ajoute une forte dose d'isoniazide : 1 ml d'une solution à 20 % soit 200 μg/ml. Après trois jours de contact, les germes lavés sont mis en suspension dans l'eau triton. Une suspension témoin est préparée de la même manière sans isoniazide. On détermine en chauffant de 25 à 75°C les variations de la résistivité électrique des deux suspensions. Les courbes représentant ces variations (courbes 2 et 3, *fig.* 2) ne diffèrent pas de façon significative.

L'isoniazide n'a donc pas provoqué une altération des germes analogue à celle constatée sous l'effet de la chaleur; ceux-ci ont conservé leurs électrolytes et ne les laissent diffuser, comme les germes vivants, que lors de l'élévation de la température.

b. L'action de la streptomycine sur les bacilles a été étudiée de la même façon. L'expérience a été complétée par la numération des unités vivantes présentes dans les suspensions utilisées et par la détermination des poids secs après centrifugation. Les résultats ont été les suivants : les courbes représentant les variations de résistivité électrique (courbes 4 et 5, *fig.* 2) ne diffèrent pas sensiblement. Les poids secs sont identiques. Par contre, on constate une grande différence dans les résultats des comptes de colonies : 230 000 000 u. v./ml pour la suspension témoin, 3 000 000 u. v./ml pour la suspension contenant les germes ayant subi l'action de la streptomycine. Ces bacilles, qui ont cessé pour la plupart d'être cultivables sur milieu de Löwenstein-Jensen, n'ont pas cependant perdu leurs électrolytes.

4° L'analyse de l'ensemble des résultats montre qu'il n'y a pas coïncidence entre le moment où les germes deviennent incapables de se multiplier et celui où ils perdent leurs électrolytes. Il est difficile de penser que la diffusion dans le liquide de suspension d'ions en provenance des corps bactériens soumis au chauffage, résulte exclusivement de la disparition d'une barrière au niveau de la membrane cytoplasmique. La température agirait plutôt en déterminant des modifications de la structure cellulaire, que les antibiotiques ne semblent pas produire.

(*) Séance du 25 janvier 1965.

(1) F. M. Lévy, D. Zivy et I. Epelboin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 576.

(2) F. M. Lévy, *Bull. Un. Int. Tuberc.*, 1960, numéro spécial, *Méthodes d'études du B.C.G.*, p. 44-52.

(*Centre International de l'Enfance* et *C. N. R. S.*, *Château de Lonchamp, Bois de Boulogne, Paris*, 16e.)

MICROBIOLOGIE. — *Augmentation de la résistance aux infections consécutive à une injection d'endotoxine. Mise en évidence du mécanisme par l'association de sulfamide.* Note (*) de Mlle **Monique Parant**, MM. **Fernand Boyer** et **Louis Chedid**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il est possible de protéger la souris en injectant l'endotoxine *en même temps* que les germes à condition d'utiliser un faible inoculum qui tue les témoins en 24 h. Cette survie qui n'est pas définitive est liée à l'apparition d'un mécanisme bactériolytique dont la vitesse est voisine du temps de division des germes, de sorte que le nombre de bactéries viables semble demeurer stationnaire.

La résistance de l'hôte à différents germes est augmentée par l'injection préalable de très petites quantités d'endotoxine microbienne. Il faut cependant respecter des conditions expérimentales assez strictes, car en modifiant la dose et le moment de l'injection de l'antigène, les effets obtenus peuvent être nuls (phase réfractaire) ou défavorables (phase négative) [(1), (2)]. Pour certains, ce phénomène serait non spécifique, pour d'autres auteurs il serait de nature immunologique [(3) à (8)].

Dans l'étude qui suit, l'endotoxine utilisée est extraite par la méthode de Boivin d'une souche de *Salmonella enteritidis*, variété *Danysz*; 250 μg représente environ la DL_{50} pour la souris. Le germe *Klebsiella pneumoniæ*, souche *Caroli*, est cultivé en bouillon sérum. Pour certaines expériences il est chauffé ou formolé et marqué avec un isotope (^{51}Cr); la radioactivité est mesurée dans un compteur à scintillation. L'endotoxine et les germes sont administrés par voie veineuse, le sulfamide par voie buccale, à des souris Swiss mâles pesant 20 à 25 g. Le sang du cœur et de la rate des animaux qui meurent est contrôlé bactériologiquement. Les détails de ces techniques seront publiés ultérieurement.

1° *Virulence de la souche pour la souris.* — Il suffit d'injecter moins de 10 germes pour observer 100 % de mortalité 7 à 15 jours plus tard. Dans un grand nombre d'expériences, 3.10^2 germes tuent l'animal en moins de 24 h bien qu'à cette dose les morts s'échelonnent parfois sur plusieurs jours. L'inoculum de 10^5 utilisé le plus souvent représente donc plusieurs milliers de fois la dose mortelle et tue la souris en moins de 24 h avec une grande régularité.

2. *Dose et moment d'injection de l'endotoxine.* — Injecté 24 h auparavant 0,01 μg d'endotoxine protège la souris contre 10^5 germes mais l'effet est plus net à 1 μg. A cette dernière dose, on observe encore une action chez la souris infectée par 10^7 germes. Cependant la survie n'est jamais définitive même en inoculant un petit nombre de *Klebsiella*. Pour observer cet accroissement de résistance contre 100 000 bactéries, il faut que l'intervalle séparant l'injection stimulante du moment de l'infection soit inférieur à 3 jours et supérieur à 6 h (bien qu'après 3 h on constate déjà une légère

action). Néanmoins on peut abolir la phase réfractaire, c'est-à-dire protéger la souris en injectant l'endotoxine en même temps que le germe, à condition d'utiliser un très faible inoculum capable de tuer l'animal en 24 h. Tous ces résultats sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Nombre de germes inoculés.	Traitement avant l'infection. Doses d'endotoxine (μg).	Moment de l'injection.	Survie. 1 jour.	2 jours.	3 jours.	10 jours.
10^1	–	–	4/10 (*)	1/10	1/10	0/10
	1	24 h	10/10	10/10	9/10	3/10
10^5	–	–	2/40	1/40	1/40	0/40
	0,01	24 h	10/10	10/10	4/10	0/10
	1	10 mn	1/20	0/20	–	–
	1	3 h	14/20	3/20	0/20	–
	1	6 »	20/20	17/20	9/20	2/20
	1	24 »	29/30	24/30	21/30	0/30
	1	3 jours	1/10	1/10	0/10	–
10^7	–	–	0/20	–	–	–
	1	24 h	30/30	14/30	8/30	0/30
3.10^2	–	–	15/40	4/40	0/40	–
	0,01	10 mn	20/20	20/20	19/20	5/20
	0,1	10 »	20/20	20/20	17/20	3/20
	1	10 »	30/30	30/30	24/30	3/30

(*) Nombre de survivants/nombre d'animaux du lot.

3. *Vitesse d'élimination.* — Des germes radioactifs injectés à la dose de 2.10^8 pour 100 g, s'éliminent progressivement du sang. Cette épuration est accélérée chez la souris qui a reçu 1 μg d'endotoxine de 3 à 24 h auparavant. C'est ainsi qu'après 30 mn on trouve les taux de radioactivité suivants : dans le sang 17,5 % (au lieu de 58,2 chez les témoins) et 50 % de fixation hépatique (au lieu de 12,8 chez les témoins). Par contre, il n'y a pas de stimulation si l'endotoxine est administrée 3 jours avant les germes. Injectées à une souris infectée depuis 3 h, les bactéries marquées sont également épurées plus rapidement que chez les témoins normaux. Cette augmentation de la phagocytose persiste 3 jours après le début de l'infection chez la souris stimulée.

L'épuration de germes tués et radioactifs est en bonne corrélation avec l'élimination de *Klebsiella* vivants. En effet, chez les témoins sacrifiés 5 h après 10^5 germes, ceux-ci sont environ trois fois plus nombreux dans le sang que dans le foie et prolifèrent régulièrement, de telle sorte que plusieurs milliards de bactéries sont retrouvés en moins de 24 h chez l'animal qui succombe. Au contraire, chez la souris qui a reçu 1 μg d'endotoxine la veille, les *Klebsiella* viables sont plus abondants dans le foie que dans le sang. Le nombre de germes reste stationnaire pendant

environ 2 jours et correspond à peu près à la dose inoculée. Ce n'est qu'à partir du 3e jour que chez certains animaux de ce groupe ils se multiplient et atteignent des taux comparables à ceux qu'on retrouve après quelques heures chez les témoins.

Par conséquent, bien que le mécanisme d'épuration de l'animal infecté soit augmenté, les germes qui lui sont inoculés continuent à se diviser. La résistance de l'animal stimulé qui disparaît au bout d'environ 3 jours, correspond-elle à un effet bactériostatique ou à un synchronisme entre les vitesses de multiplication et de destruction?

4. *Expériences faites chez l'animal traité par la sulfadiazine.* — Ce produit est bactériostatique *in vitro* et *in vivo* après une phase de quelques heures durant laquelle le germe se multiplie 5 à 6 fois. On s'oppose à ces premières divisions en incubant le germe en présence de sulfamide avant de l'inoculer à l'animal traité. Cependant, le sulfamide n'étant pas lytique, les souris succombent même si on ne leur injecte que 100 germes, dès que le produit a été éliminé de l'organisme. Les sangs et les broyats de foie sont dilués dans un milieu contenant de l'acide paraaminobenzoïque et ensemencés en boîtes de gélose (tableau II).

TABLEAU II.

Infection.			Nombre de colonies.	
Nombre de germes.	Temps (*).	Traitement.	Sang.	Foie.
2.10^7	30 mn	–	12.10^6	25.10^5
	30 »	1 μg ET (**)	32.10^5	56.10^5
10^5	5 h	–	22.10^5	86.10^4
	5 »	1 μg ET	27.10^3	34.10^3
	24 »	1 μg ET	38.10^3	1.10^5
	5 »	Sulfamide	73.10^4	33.10^4
	5 »	1 μg ET + sulfamide	32.10^3	45.10^3
	24 »	Sulfamide	12.10^3	12.10^5
	24 »	1 μg ET + sulfamide	4.10^2	5.10^2
9.10^5 (***)	3 »	Sulfamide	7.10^5	16.10^4
	3 »	1 μg ET + sulfamide	15.10^2	13.10^4

(*) Temps écoulé entre l'infection et le sacrifice des souris.
(**) ET : endoxine, injectée 24 h avant les germes.
(***) Ces germes ont été incubés avec de la sulfadiazine.

Vingt-quatre heures après l'inoculation les germes ne sont pas détruits et se trouvent en majorité dans le foie des souris témoins traitées au sulfamide. Cependant la distribution dans les premières heures est la même chez la souris stimulée, qu'elle ait reçu de la sulfadiazine ou non, à moins que les germes inoculés n'aient été prétraités avec le sulfamide. Au contraire, le nombre de germes retrouvés après 24 h chez la souris qui a reçu ce produit et l'endotoxine représente moins de 1 % de la dose inoculée. On peut en déduire que chez cet animal il y a destruction mais que celle-ci est habituellement contrebalancée par la multiplication.

D'autres expériences ont montré que ce traitement avec la sulfadiazine n'influence pas l'élimination des germes radioactifs.

L'ensemble de ces résultats suggère les remarques suivantes :

a. Bien que 3 h après l'infection la souris qui n'a pas reçu d'endotoxine élimine vite les germes radioactifs, elle ne détruit pas les germes vivants.

b. Malgré le sulfamide, il faut injecter l'endotoxine plusieurs heures avant 10^5 germes pour obtenir leur destruction massive, comme si la présence de bactéries vivantes gênait ce mécanisme.

c. 1 μg d'endotoxine injecté la veille de l'infection protège la souris pendant plusieurs jours en augmentant simultanément l'épuration sanguine et la destruction dans le compartiment hépatique. Comme les germes prolifèrent dans le sang, on ne peut mettre en évidence leur disparition qu'en administrant un bactériostatique. Le pourcentage de destruction semble être constant quelle que soit l'importance de l'inoculum bactérien. De plus, ce mécanisme serait limité dans le temps, l'organisme étant incapable de tuer la totalité des germes en trois jours. Aussi n'y a-t-il jamais de survie définitive, que l'inoculum soit de 10^7 ou de 10^2 germes. Les hypothèses susceptibles d'expliquer ces faits seront envisagées ailleurs. Quoiqu'il en soit, il peut s'établir rapidement chez l'hôte un mécanisme énergique mais transitoire, permettant à la réponse immunitaire de prendre le relais.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) D. Rowley, *Lancet*, 1, 1955, p. 232.
(2) R. Dubos et W. Schaedler, *J. exp. Med.*, 106, 1957, p. 703.
(3) M. Landy, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 66, 1956, p. 292.
(4) J. S. Kiser, H. Lindh et G. C. De Mello, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 66, 1956, p. 312.
(5) G. M. Fukui, *Symp. on Bacterial Endotoxins*, Rutgers Univ., 1963, p. 373.
(6) D. Rowley, *Symp. on Bacterial Endotoxins*, Rutgers Univ., 1963, p. 359.
(7) G. Biozzi, B. Benacerraf et B. N. Halpern, *Brit. J. exp. Path.*, 36, 1955, p. 226.
(8) B. Benacerraf, M. M. Sebestyen et S. Schlossman, *J. exp. Med.*, 110, 1959, p. 27.

(*Centre National de la Recherche Scientifique*
et *Institut Pasteur*,
28, *rue du Docteur-Roux, Paris*, 15e.)

VIROLOGIE. — *Un facteur produit par l'adénovirus 12 en culture cellulaire, stimulant la multiplication du virus K du Rat.* Note (*) de MM. **Carlos Brailovsky** et **Charles Chany** ([1]), présentée par M. Robert Debré.

Les préparations d'adénovirus 12, aussi bien que les surnageants de culture de ce virus, après élimination des virions par ultracentrifugation, stimulent la multiplication intra-cellulaire du virus K du Rat. L'hypothèse d'une substance agissant comme antagoniste de la synthèse de l'interféron est évoquée.

On entend généralement par interférence virale, l'effet produit par l'infection simultanée ou successive d'une cellule par deux virus qui peuvent être antigéniquement distincts. En règle, la pénétration du premier virus, que nous désignons par le nom de virus inducteur de l'interférence, inhibe la multiplication intra-cellulaire du deuxième virus révélateur de ce même phénomène. Cette inhibition est à la fois directe et indirecte, car, grâce à un médiateur protéinique appelé interféron, elle s'étend aux cellules qui n'étaient pas initialement infectées par le virus inducteur.

Dans certains cas cependant, le virus inducteur n'inhibe pas la multiplication du virus révélateur. Il a été démontré par exemple ([2]) que les cellules infectées par le myxovirus para-influenza 3, peuvent parfaitement synthétiser l'adénovirus 7. Dans ce cas, on peut observer dans les noyaux situés à l'intérieur des syncytiums produits par le myxovirus parainfluenza 3, tous les stades cytologiques caractéristiques de la synthèse des adénovirus. Des rapports comparables ont été signalés plus récemment ([3]) entre l'adénovirus 12 et le virus SV 40. L'examen en microscopie électronique, des sections ultra-fines des cellules doublement infectées, permet la mise en évidence, dans le même noyau, des deux types de particules.

En étudiant le phénomène de l'interférence virale entre le virus K du Rat, partiellement inactivé par irradiation ultraviolette et un certain nombre de virus DNA à développements nucléaires (adéno 12, polyome, SV 40), nous avons observé que ces virus, et en particulier l'adénovirus 12, stimulaient la multiplication du virus K partiellement inactivé. Seule l'étude de l'action stimulatrice de l'adénovirus 12 a été approfondie. Les expériences ont été conduites comme suit :

Le stock de virus K a été préparé après infection des cellules embryonnaires de rat, entretenues avec le milieu d'Eagle modifié + 10 % de sérum de veau (titre : 6.10^6-10^7 PFu/ml). Le stock d'adénovirus 12 a été préparé en utilisant des cellules de rein embryonnaire humain de première explantation, cultivées également en présence du même milieu (titre : 10^6 DL_{50}/ml). Le titrage du virus K est réalisé par la méthode des plages, développée par l'un de nous ([4]). L'inactivation partielle du virus K a

été obtenue en plaçant l'inoculum pendant 50 s dans une boîte de Pétri, à 20 cm de distance d'une lampe germicide Westinghouse, émettant 110 erg/cm^2/s. Des cellules embryonnaires de rat GF (provenant d'animaux élevés dans des conditions de vie sans germe), provenant du Centre de Sélection des animaux de Laboratoire du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, ont été cultivées en flacons de pharmacie de 60 ml. Les cellules ont été infectées à l'aide de 2 ml d'inoculum de virus K, partiellement inactivé à la multiplicité d'infection = 1. L'adénovirus 12 a été ajouté après 24 h d'incubation ou immédiatement, et les cultures ont été conservées à 37°.

Résultat. — L'examen quotidien des préparations montre qu'après 3-4 jours d'incubation, les cellules infectées par les deux virus étaient beaucoup plus détruites que les cellules infectées par le virus K seul, alors que les cellules infectées par l'adénovirus 12 seul, ne présentaient aucune lésion cytologique. Parallèlement, le titre HA et la quantité du virus infectieux (en PFU) produit par les cultures cellulaires doublement infectées, étaient supérieurs aux taux observés dans les cultures infectées par le virus K seul.

Le tableau I représente les résultats de 10 séries d'expériences. Dans tous les cas, l'adénovirus 12 augmente le titre HA et le titre infectieux du virus K, d'une façon significative.

TABLEAU I.

Action de l'adénovirus type 12 sur la multiplication du virus K dans les cellules embryonnaires de rat.

Expérience n°	K.		K + Adéno 12.		K + Adéno 12 chauffé.		K + surnageant ultracent. Adéno 12.	
	PFU (*).	HA (**).	PFU.	HA.	PFU.	HA.	PFU.	HA.
1.....	–	2	–	1024	–	–	–	–
2.....	–	1024	–	4096	–	–	–	–
3.....	–	64	–	256	–	–	–	–
4.....	$9 . 10^5$	1024	$5,8 . 10^6$	4096	–	–	–	–
5.....	$4 . 10^7$	128	$8,2 . 10^7$	1024	–	–	–	–
6.....	$7,2 . 10^6$	32	$4,4 . 10^7$	1024	–	–	–	–
7.....	10^7	32	–	–	$1,8 . 10^7$	128	–	–
8.....	$1,6 . 10^7$	–	–	–	–	–	$8 . 10^7$	–

(*) PFU : le titre du virus K exprimé en unités formant plages.
(**) HA : le titre du virus K exprimé en unités hémagglutinantes.

Des résultats comparables peuvent être obtenus lorsque :

a. les deux virus sont ensemencés en même temps;

b. l'adénovirus est inactivé par le chauffage à 56° pendant 30 mn (exp. n° 7);

c. l'adénovirus est ultracentrifugé à 40 000 t/mn pendant 4 h (rotor 40, 140 000 g). Le surnageant qui ne contient pas de particule virale détectable, conserve une activité stimulatrice significative sur la multiplication du virus K (exp. n° 8) et sur la formation de plages *in vitro* (tableau II).

TABLEAU II.

Activité stimulante d'un facteur produit par l'adénovirus 12 sur la formation de plages par le virus K dans une lignée de cellules de rat embryonnaire.

Expérience n°	Virus K + milieu. N° plages.	Virus K + surnageant adéno 12. N° plages.
8 *a*	Plages non visibles	31
9 *a*	» »	15
10 *a*	» »	10
11 *a*	» »	9

Lorsqu'on traite l'adénovirus 12 par un immunsérum spécifique, son activité stimulatrice pour le virus K est inhibée.

Le virus obtenu après infection double des cellules, ne contient que des antigènes appartenant au virus K. En effet, l'immunsérum antivirus K inhibe HA du virus produit, alors que l'immunsérum antiadénovirus 12 n'a aucune action.

Enfin, le virus K n'a, apparemment, aucune action sur la multiplication de l'adénovirus 12.

Conclusion générale et discussion. — L'infection simultanée d'une cellule de rat par de faibles doses de virus K (ou après inactivation partielle), et l'adénovirus type 12, aboutit à la stimulation de la multiplication du virus K. Le fait que l'adénovirus inactivé par la chaleur et le surnageant des cultures ultra-centrifugé produisent le même effet stimulant, laisse supposer que les milieux de culture infectés par l'adénovirus type 12, contiennent en plus du virion, un facteur extra-viral, ayant une activité stimulatrice. Ce facteur extra-viral, provenant de cellules de rein humain infectées, agit sur la multiplication du virus K dans les cellules de rat embryonnaires. On peut donc penser que ce facteur n'est pas spécifique de l'espèce cellulaire, et que sa synthèse pourrait dépendre du génome viral. Il est concevable que ce facteur inhibe la production de l'interféron, et favorise de ce fait la multiplication virale.

La production plus ou moins rapide de cette substance anti-interféron, pourrait expliquer le caractère pathogène de certains virus pour telle ou telle cellule et leur caractère atténué pour telle autre.

A l'appui de ces hypothèses, il convient de citer les observations de S. Hermodsson (5), qui a montré que l'autointerférence du virus NDV *in vitro*, peut être inhibée par la souche PIV-3 des myxovirus parainfluenza 3, lorsque ces deux virus sont inoculés simultanément dans la culture cellulaire. Parallèlement, la production d'interféron par l'NDV a été égale-

ment inhibée. De même Lindenmann [6] a noté que le virus grippal inactivé produisait moins d'interféron dans les membranes chorio-allantoïdiennes d'œufs incubés, lorsque ces membranes ont été préalablement infectées par le même virus vivant. Dans tous ces cas cependant, l'activité inhibitrice de la synthèse de l'interféron a été attribuée directement aux virions administrés.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme F. Robbe-Fossat.

(2) CH. CHANY et M. K. COOK, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 920.

(3) T. G. O'CONOR, A. S. RABSON, I. K. BEREZESKY, F. J. PAUL, *J. Cancer Institute*, 31, 1963, p. 904.

(4) C. BRAILOVSKY, Expérience non encore publiée.

(5) SVANTE HERMODSSON, *Virology*, 20, 1963, p. 333.

(6) J. LINDENMANN, *Z. Hyg. Infectionskrankh*, 146, 1960, p. 287.

(*Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine*
et *Centre de Recherches sur les Virus,*
Groupe de Recherches de l'Institut National de la Santé
et de la Recherche Médicale,
Hôpital Saint-Vincent-de-Paul, Paris.)

CANCÉROLOGIE. — *Phénomènes de régression observés sur les greffes d'un lymphosarcome chez des souris exposées à des champs électromagnétiques.* Note (*) de MM. **Marcel-René Rivière**, **Antoine Priore**, **Francis Berlureau**, **Maurice Fournier** et **Maurice Guérin**, présentée par M. Robert Courrier.

Des souris de souche AKR, greffées avec un lymphosarcome transplantable, ont été soumises à l'action de champs électromagnétiques à différents temps de l'évolution du processus tumoral. On voit la tumeur locale et les métastases ganglionnaires généralisées qui l'accompagnent régresser, lorsque le traitement est conduit de manière adéquate. Les souris ainsi traitées présentent un état général satisfaisant deux mois après l'arrêt de cette thérapeutique.

Au cours de recherches précédentes effectuées chez le Rat, nous avons noté les effets de champs électromagnétiques sur les greffes de l'épithélioma T 8 (1) et du lymphosarcome lymphoblastique 347 (2). Nous avons voulu étendre ces observations à une autre espèce animale, en l'occurence la Souris. Pour cela nous nous sommes adressés à une tumeur du tissu lymphopoïétique, un lymphosarcome transplantable par greffe. Des souris porteuses de cette tumeur ont été soumises à l'action de champs électromagnétiques à différents stades du développement de la greffe. Ce sont les résultats obtenus qui font l'objet de cette Note.

Matériel et Méthode. — L'appareil utilisé au cours de ces essais thérapeutiques est un générateur de champs électromagnétiques que nous repérons par un champ magnétique d'une valeur maximale de 620 gauss (1).

La tumeur ayant servi pour ces expériences est un lymphosarcome greffable dénommé LS 2. Il s'agit, à l'origine, d'une lymphomatose spontanée survenue chez une souris femelle de souche AKR. Les premières greffes sont pratiquées à partir du tissu ganglionnaire, puis cette tumeur est transplantée par greffes successives, toujours sur des animaux de la même lignée AKR. La prise des greffes est presque régulièrement de 100 %. Le temps d'évolution, extrêmement rapide, exige trois semaines environ, et la majorité des souris meurent entre les 15e et 19e jours qui suivent l'implantation de la tumeur. Les greffes sont faites dans le tissu sous-cutané de la région dorsale au moyen d'un trocart. Le fragment tumoral produit une tumeur locale qui atteint le volume d'une grosse cerise. Très rapidement, dans les jours qui suivent, des cellules néoplasiques envahissent les ganglions. Tout le système lymphoïde est atteint. Les ganglions externes, axillaires, inguinaux, cervicaux, ainsi que les ganglions internes, médiastinaux, mésentériques, lombo-iliaques, augmentent considérablement de taille. On peut trouver chez les animaux des cellules malignes qui essaiment dans le sang, mais ces cellules leucémiques ne constituent pas une règle générale. Au niveau de la rate, on trouve aussi une prolifération des cellules

tumorales. Enfin, au sein des parenchymes hépatique et rénal, on découvre des foyers plus ou moins importants d'éléments lymphomateux.

Du point de vue histologique, cette tumeur reste identique à elle-même au cours des passages. Elle conserve son type de lymphosarcome lymphoblastique (*fig.* 1, 3, 5 et 7).

Pour cette série d'expériences, les greffes, provenant d'une tumeur au 41e et 42e passages, sont effectuées sur des souris AKR femelles, âgées de deux mois et demi. Les animaux sont répartis en plusieurs groupes de sept souris chacun. Vingt-huit souris greffées servent de témoin.

Le traitement par les champs électromagnétiques débute 5 jours, 7 et 10 jours après la greffe tumorale.

L'intensité des champs électromagnétiques employés est de 620 gauss pour toutes les séries. Par contre, la durée d'exposition quotidienne dans ces champs est variable selon le moment d'évolution de la tumeur, allant de 120 mn pour l'évolution la plus courte, jusqu'à 180 mn pour l'évolution la plus longue.

On cesse le traitement suivant les cas, soit 30 jours, soit 21 jours après son début.

Résultats. — Les souris témoins, greffées avec le lymphosarcome LS 2 meurent entre le 15e et le 18e jour.

Les souris dont le traitement débute 5 jours après la greffe, et qui sont placées dans les champs électromagnétiques de 620 gauss durant 120 mn chaque jour pendant un mois, voient très rapidement disparaître le greffon tumoral et aucun phénomène métastatique ne survient chez ces animaux.

Lorsque le traitement est commencé 7 jours après l'implantation du greffon tumoral, à une intensité de 620 gauss et durant le même temps d'exposition quotidienne de 120 mn, poursuivi un mois, les tumeurs se résorbent totalement et les métastases ganglionnaires disparaissent.

Enfin, lorsque le traitement est entrepris 10 jours après la greffe, à une intensité de 620 gauss, durant 120 mn, les animaux meurent entre les 19e et 22e jours suivant la greffe. Il existe donc seulement un léger retard

EXPLICATION DES FIGURES.

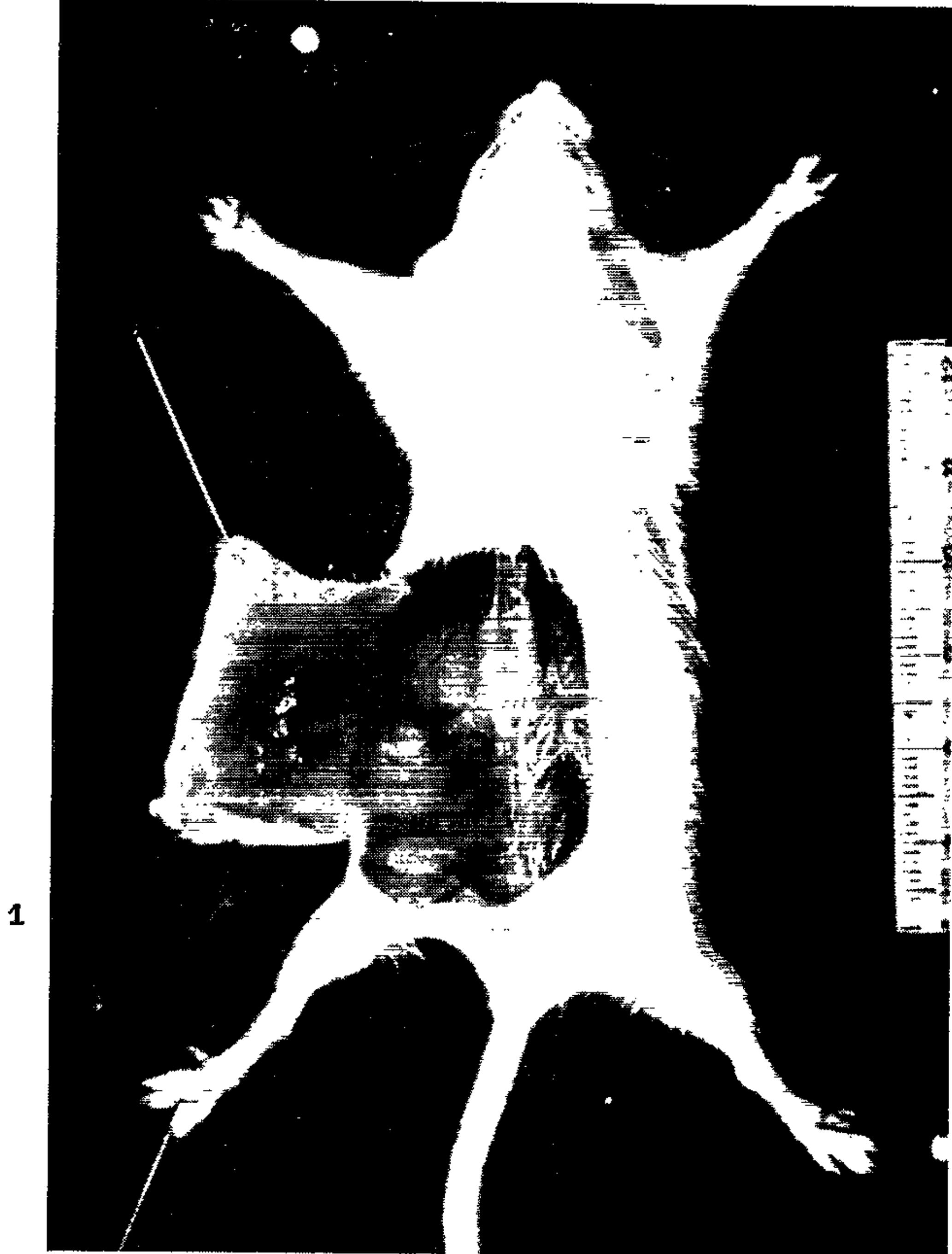
Fig. 1. — Souris AKR greffée avec le lymphosarcome LS 2. Aspect de la tumeur sous-cutanée au 7e jour de son développement.

Fig. 2. — Souris AKR implantée avec le lymphosarcome LS 2 et traitée à partir du 7e jour d'évolution de la greffe au moyen de champs électromagnétiques à 620 gauss durant 30 jours.

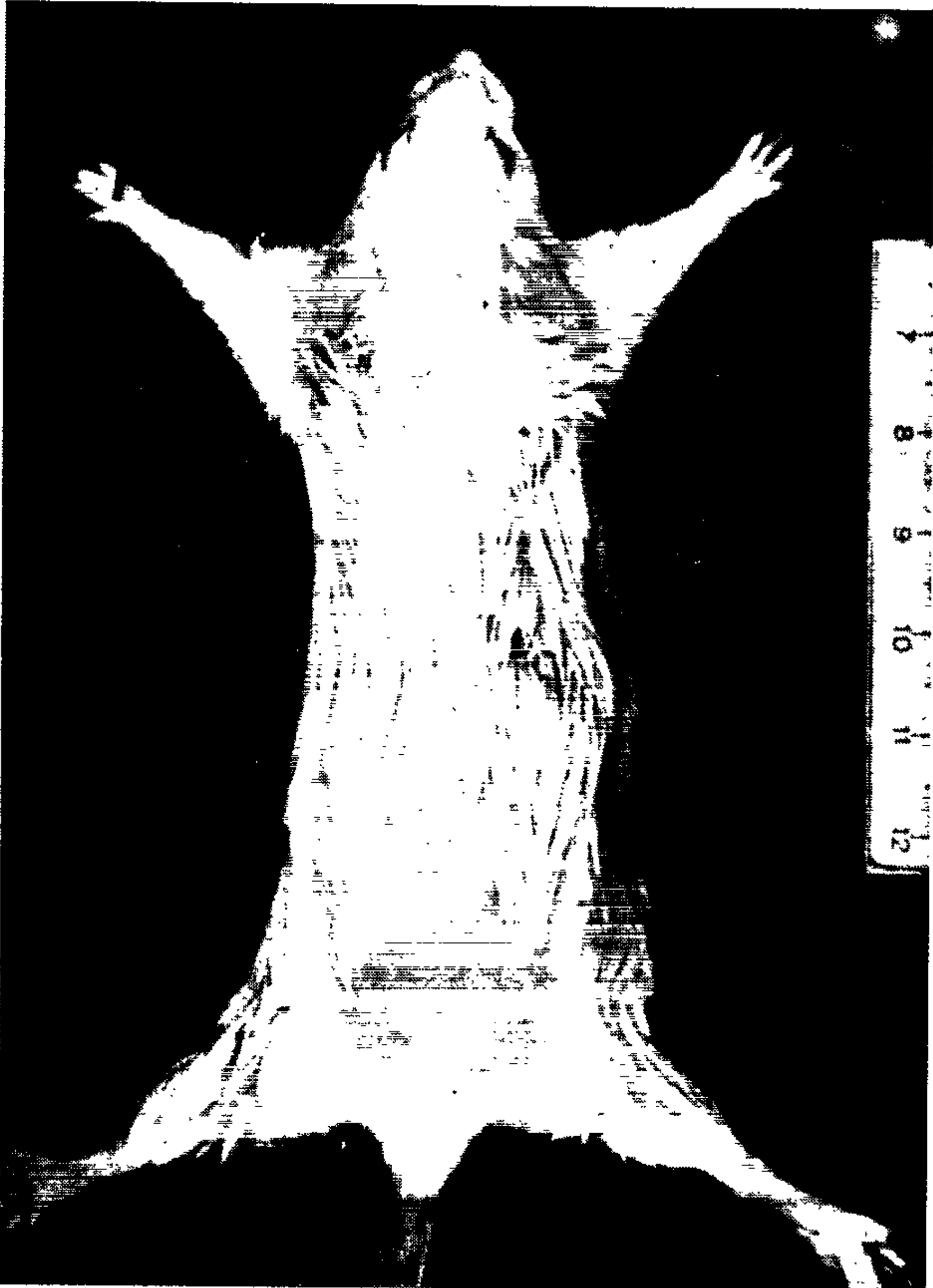
Fig. 3. — Coupe histologique d'un ganglion inguinal prélevé chez la souris de la figure 1. Envahissement du tissu ganglionnaire par les éléments lymphomateux (G × 192).

Fig. 4. — Coupe histologique d'un ganglion inguinal prélevé chez la souris de la figure 2. Le tissu ganglionnaire a repris une configuration normale (G × 192).

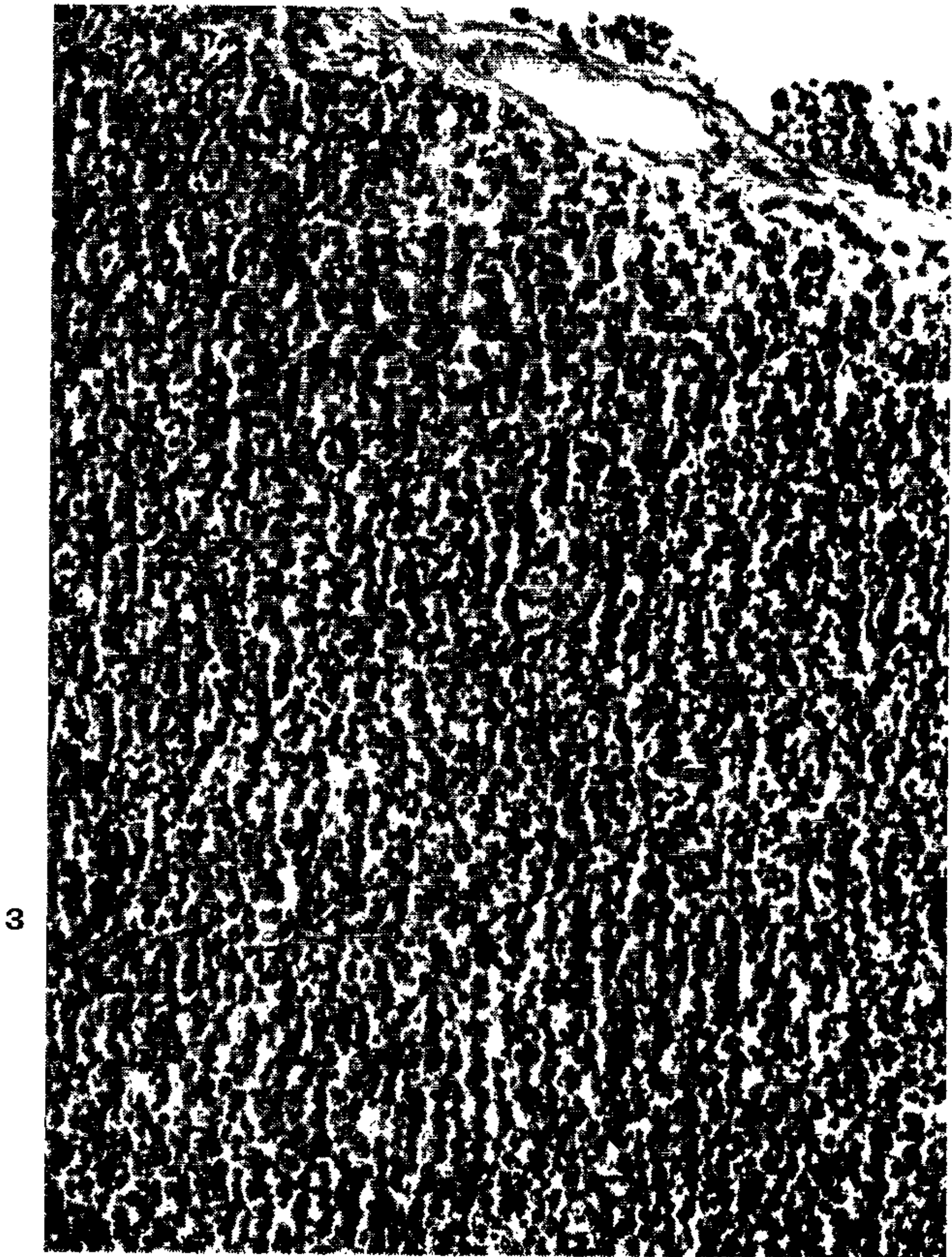
1



2



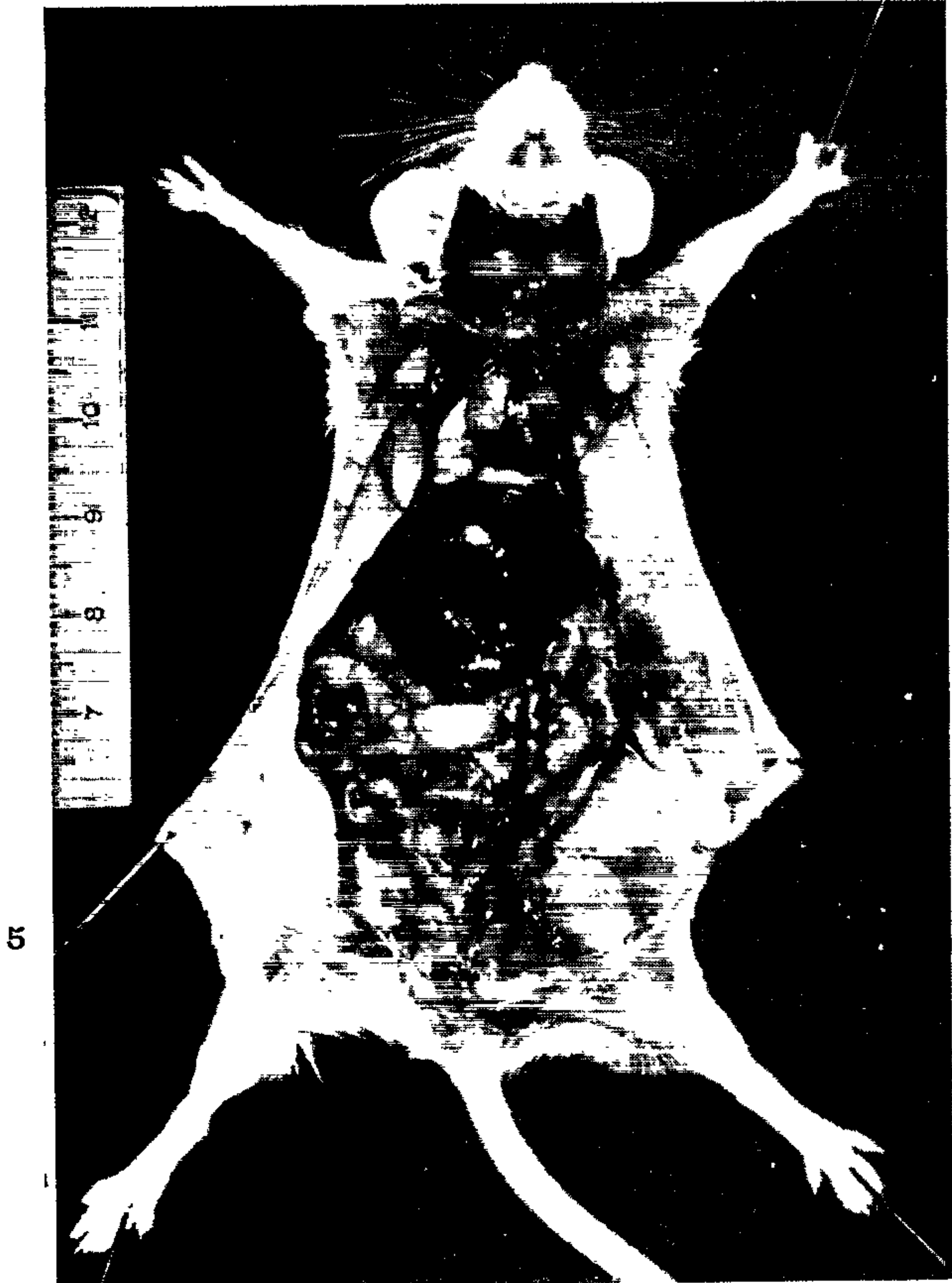
3



4



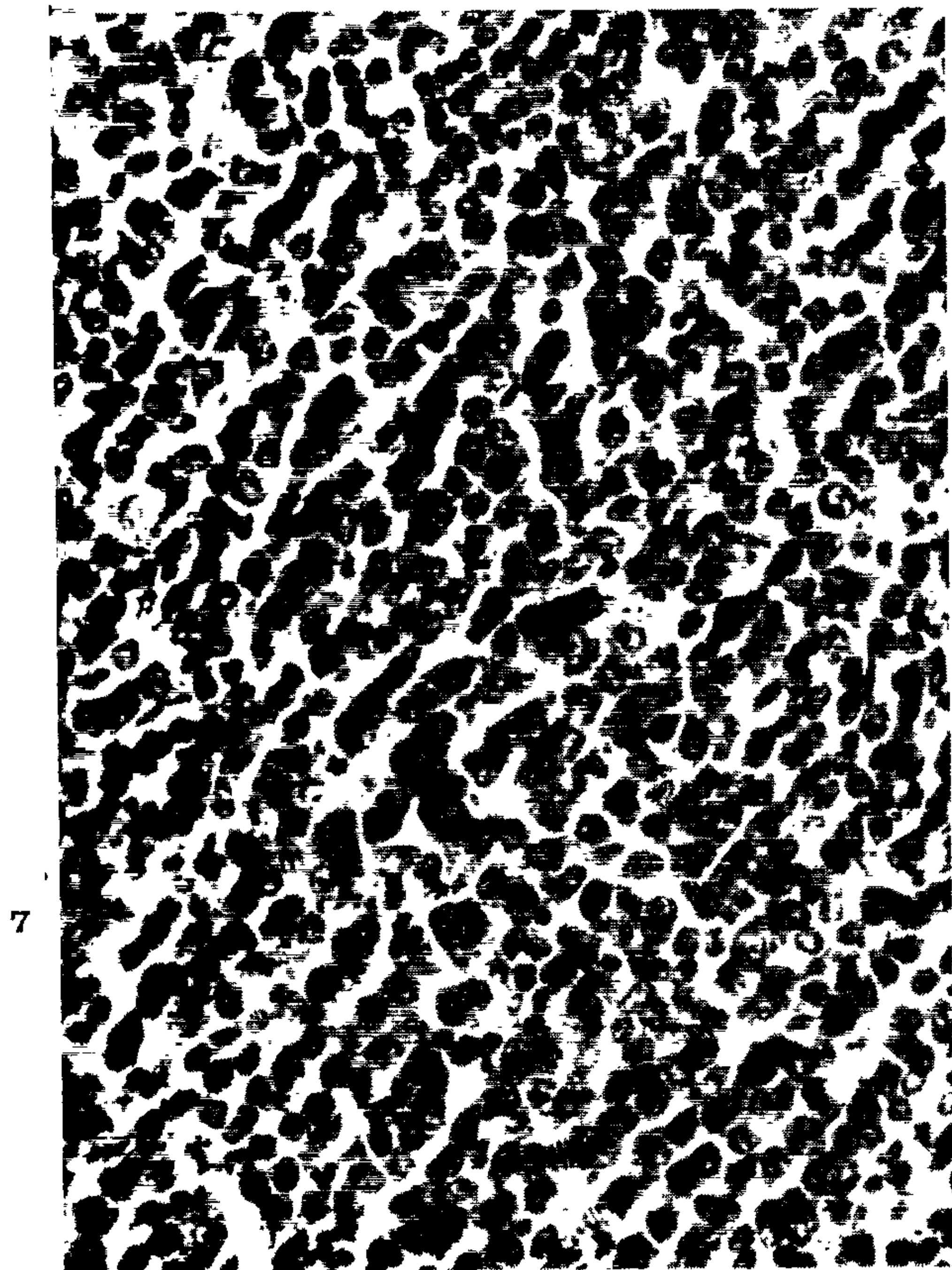
Planche II.



5



6


7

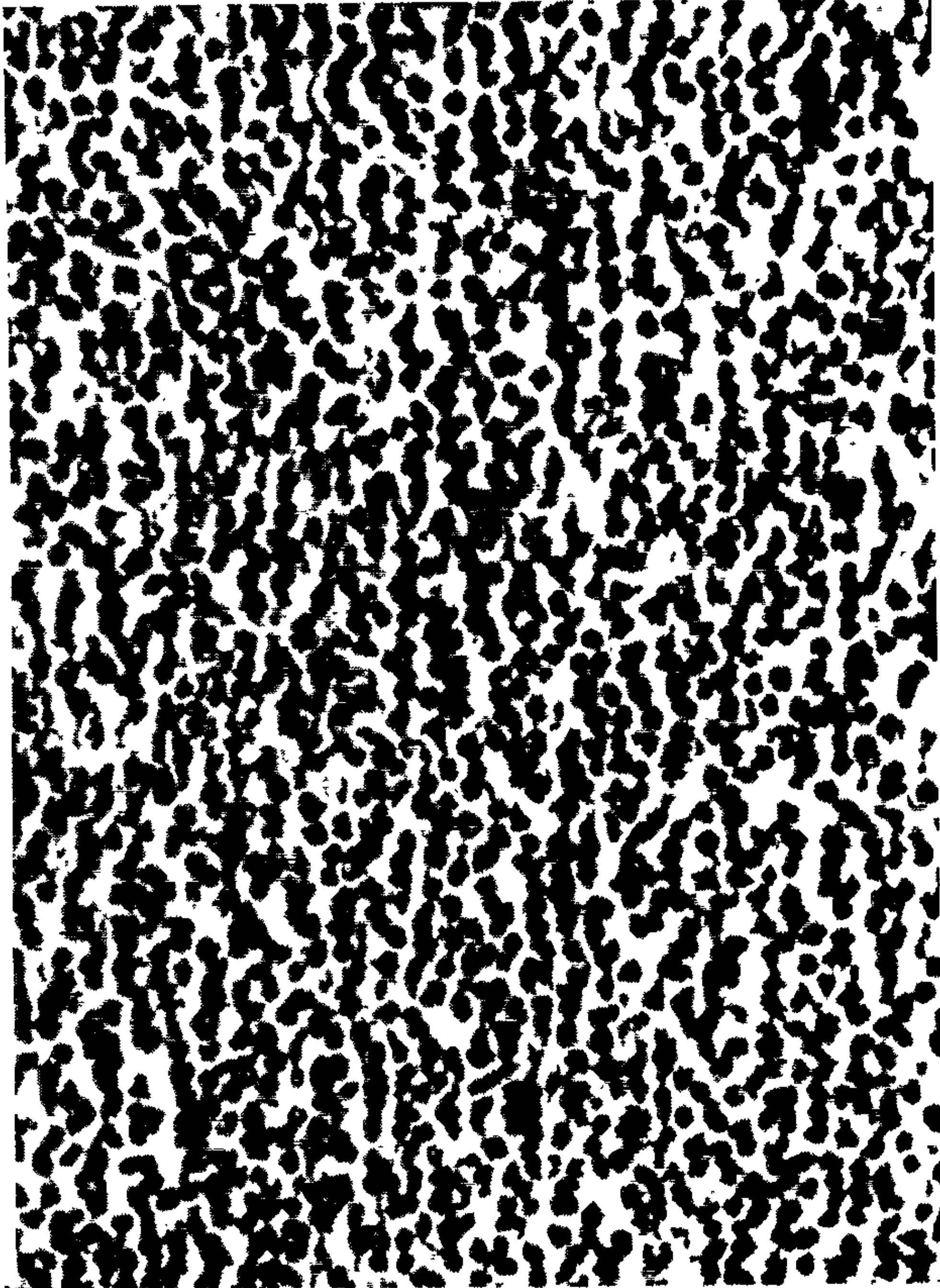

8

Fig. 5. — Autopsie pratiquée sur une souris greffée avec le lymphosarcome LS 2 au 10e jour d'évolution de la tumeur. Tous les ganglions externes et internes sont augmentés de volume.

Fig. 6. — Autopsie pratiquée sur une souris implantée avec le lymphosarcome LS 2 et traitée à partir du 10e jour d'évolution de la greffe au moyen de champs électromagnétiques à 620 gauss durant 21 jours. Les ganglions ont retrouvé leur taille normale.

Fig. 7. — Coupe histologique d'un ganglion inguinal prélevé chez la souris de la figure 5. Plage ganglionnaire constituée d'éléments lymphoblastiques typiques (G × 400).

Fig. 8. — Coupe histologique d'un ganglion inguinal prélevé chez la souris de la figure 6. Plage ganglionnaire constituée de cellules lymphoïdes normales (G × 400).

dans l'évolution du processus cancéreux, mais il reste identique à celui qu'on observe chez les souris non traitées. Les tumeurs locales et les métastases ganglionnaires se développent presque normalement.

Il n'en est plus de même si les souris sont maintenues 180 mn tous les jours dans les champs électromagnétiques et cela pendant 21 jours. Les tumeurs régressent progressivement et ont complètement disparu dès le 14e jour après le début du traitement. De leur côté les métastases ganglionnaires s'effacent elles aussi.

Les animaux ainsi traités présentent un état général satisfaisant et deux mois après l'arrêt de cette thérapeutique, il n'existe aucune récidive. Les organes examinés histologiquement montrent tous un aspect rigoureusement normal (*fig.* 2, 4, 6 et 8).

Discussion. — Ces résultats sont à rapprocher de ceux que nous avions constatés chez les rats greffés avec le lymphosarcome 347. Dans les deux cas, on a affaire à une tumeur lymphopoïétique morphologiquement comparable.

Nous retrouvons avec cette tumeur de souris, des faits identiques à ceux observés auparavant chez le Rat. Partant d'une intensité maximale de 620 gauss, il faut augmenter la durée du traitement au fur et à mesure du temps d'évolution de la tumeur, pour que les résultats restent favorables. Si 2 h d'exposition quotidienne dans les champs électromagnétiques suffisent pour enrayer le processus tumoral des greffes pratiquées 5 ou 7 jours auparavant, on doit atteindre 3 h de traitement pour les lymphosarcomes évoluant depuis 10 jours. Il est donc nécessaire d'atteindre un seuil pour obtenir l'effet thérapeutique recherché.

Il s'agit, bien sûr, pour le lymphosarcome LS 2 étudié ici, d'une tumeur greffée, mais dont le comportement est extrêmement malin, puisque, aussi bien, on voit apparaître très vite une généralisation du processus tumoral à tout le système lymphoïde. Du reste, nous pouvons dès à présent avancer qu'un certain nombre de tumeurs spontanées de ce même type histologique, des lymphomatoses apparues chez les souris de cette même

lignée AKR, ont été traitées au moyen des champs électromagnétiques que nous utilisons et présentent un phénomène de régression. Ces observations feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) M. R. Rivière, A. Priore, F. Berlureau, M. Fournier et M. Guérin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4895.

(2) M. R. Rivière, A. Priore, F. Berlureau, M. Fournier et M. Guérin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2099.

(*Laboratoire de Médecine expérimentale, Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine et Laboratoire de Recherches scientifiques, Floirac-Bordeaux, Gironde.*)

Après avoir présenté cette Note, M. Courrier s'exprime en ces termes :

De tels résultats sont surprenants et peuvent éveiller le scepticisme. Le nouveau est toujours suspect. Mais avant de le condamner, il faut le soumettre au contrôle. C'est ce que j'ai fait à la demande de M. Rivière. J'ai envoyé à Bordeaux une assistante de mon laboratoire Mme Colonge; elle emportait 18 rats greffés avec le lymphosarcome 347 le 25 janvier 1965, et à répartir ainsi : dix rats pris comme témoins, quatre rats à exposer 1 h par jour, et quatre rats à exposer 2 h par jour. Il est difficile d'expérimenter sur plus de huit rats à la fois, car on ne peut en mettre que deux sous l'appareil. L'expérience projetée représentait 6 h d'exposition par jour. Elle commença le 30 janvier. Mon assistante a été la seule personne qui touchât à ces animaux pendant la durée de l'expérience. Ils passaient la nuit dans des cages cadenassées au laboratoire du Professeur Pautrizel, à la Faculté de Médecine. Chaque matin, tous les rats étaient transportés à Floirac. Les huit animaux en expérience étaient placés dans l'appareil sous la surveillance constante de Mme Colonge.

Résultats : Le 9 février, 15 jours après la greffe, le dernier des témoins meurt. Il n'en reste plus.

Le 13 février, 19 jours après la greffe, le dernier des quatre qui furent exposés 1 h par jour meurt, il n'en reste plus.

Par contre, les quatre animaux, exposés 2 h par jour, sont bien portants. Ils sont maintenant dans mon laboratoire au Collège de France, ce sont des femelles dont les cycles vaginaux ne sont pas perturbés.

Ces résultats vont susciter des discussions, ce qui est désirable. J'ai consenti à présenter ces Notes à l'Académie pour deux raisons :

1° Quand il s'agit d'un problème aussi grave que le cancer et qu'on voit poindre une lueur, on a le devoir de rechercher ce que représente cette lueur. On n'a pas le droit de l'éteindre avant de savoir ce qu'elle vaut.

2° Parmi les auteurs de ces Notes, il en est deux que je connais particulièrement : ce sont MM. Guérin et Rivière. Il s'agit de cancérologues désintéressés, intègres et modestes. Ils n'avancent rien à la légère et leurs travaux sont connus et appréciés. Ils ont obtenu des résultats précis. Leurs expériences sont faciles à vérifier. Ma collaboratrice en a répété une avec succès.

L'attention doit se porter bien entendu sur l'appareil réalisé par M. Priore. Il a été déjà examiné, paraît-il par quelques physiciens. On le trouve trop compliqué. C'est possible, mais MM. Guérin et Rivière ont obtenu avec lui des résultats qui devaient être signalés. Que sort-il d'un tel appareil ?

J'espère que M. Prioré consentira à ce que des physiciens désintéressés étudient à loisir l'installation qu'il a réalisée à Floirac car la Science ne saurait tolérer des appareils enveloppés de mystère.

Il est indispensable de construire quelques appareils semblables pour multiplier les essais de traitement du cancer animal. Il ne peut être question d'application humaine à l'heure actuelle.

L'action biologique des champs magnétiques fait l'objet, aux États-Unis, de recherches intenses. Dans des Instituts spéciaux, on étudie l'influence de ces champs sur les cultures de tissus, sur les microbes, sur les végétaux, sur les diastases, sur certaines tumeurs. Jusqu'à présent, les résultats obtenus sur les tumeurs greffées paraissent moins importants que ceux qui viennent d'être présentés ici (1).

Remarques de M. Antoine Lacassagne *au sujet des communications précédentes :*

M. Lacassagne constate que cette Note, comme deux précédentes des mêmes auteurs, est relative à la résorption de greffes, problème biologique très différent de celui de la guérison des cancers spontanés. Il regrette les conclusions qui en ont été hâtivement tirées, notamment dans la grande presse, ce qui peut avoir une influence fâcheuse sur le public.

Il demande que les réserves qu'il formule à ce sujet paraissent dans les *Comptes rendus* à la suite de la Note qui vient d'être présentée.

(1) M. F. Barnothy, *Biological effects of magnetic fields,* Collège de Pharmacie, Université d'Illinois, Chicago, U. S. A. Plenum Press, N. Y., 1964. Ce livre de 324 pages donne une bibliographie abondante.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 MARS 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. **Robert Ph. Dollfus** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à une place de Membre libre.

L'Académie est informée de la séance solennelle que tiendra l'**Ordre du mérite pour la Recherche et l'Invention**, le 28 avril à 10 h 30 m, dans les locaux de la Société d'encouragement pour l'Industrie Nationale et au cours de laquelle sera célébrée la mémoire de **Gabriel Bertrand**.

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté en la séance du 28 octobre 1963 et enregistré sous le nº 14.637, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen du Bureau.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **René Dujarric de la Rivière**, une carte par M. Didier Lavergne intitulée : *Bergerac* (Carte nº 57 de la végétation de la France);

— par M. **Serge Bernstein** : Œuvres choisies, tome IV : *Théorie des probabilités. Statistique mathématique* (1911-1946), par lui-même;

— par M. **Paul Germain**, *Mécanique des milieux continus*, par lui-même.

Le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1º Laboratoire du Centre technique du bois : une série de tirages à part de M. Clément Jacquiot.

2º Commissariat à l'énergie atomique. Rapports C. E. A. : nº R 2405 : *Réalisation d'un nouveau convertisseur temps-amplitude à diodes « tunnel » améliorant la spectrométrie des neutrons rapides par temps de vol*, par R. Van Zurk (thèse, Grenoble); nº R 2552 : *Contribution à l'étude par des*

méthodes du temps de vol de l'interaction des neutrons lents avec l'U^{235}, par ANDRÉ MICHAUDON (Thèse, Paris); n° R 2604 : *Étude des phénomènes catalytiques en chimie des radiations*, par JEAN-CLAUDE DRAN (Thèse, Paris).

3° Monographies Internationales de Mathématiques modernes : *Les Anneaux normés commutatifs*, par I. M. GELFAND, D. A. RAIKOV et G. E. CHILOV, avec un Appendice, par J. P. KAHANE et P. MALLIAVIN, traduit du russe par JEAN LUC et MYRIAM VERLEY.

4° Monographies de Physiologie causale : *Introduction à l'étude des malformations*, par R. STOLL et R. MARAUD.

5° Archives de Biologie : *Deuxième réunion européenne d'anatomie*.

6° Académie royale des sciences d'outre-mer : *Les biotopes alluvionnaires herbeux et les savanes intercalaires du Congo équatorial*, par R. GERMAIN.

M. **ANDRÉ GOUGENHEIM** présente à l'Académie un film cinématographique en couleurs, réalisé par l'*Électricité de France* pour faire connaître la progression et l'état d'avancement des travaux d'établissement de l'usine marémotrice en construction dans l'estuaire de la Rance.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Ankadifotsy, Madagascar, le 28 février 1965, du R. P. **CHARLES POISSON**, Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **CHARLES MAURAIN**.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité des suffrages, MM. **CARLOS CHAGAS** et **CHARLES GERNEZ-RIEUX**, sont élus Correspondants pour la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de MM. *Israël Holmgren* et *Paul Remlinger*, décédés.

DÉLÉGATIONS.

M. **PIERRE P. GRASSÉ** sera adjoint à M. **ANDRÉ PRÉVOT** précédemment désigné, en la séance du 28 octobre 1964 pour représenter l'Académie au Congrès mondial pour la Production de la Soie, qui se tiendra à Beyrouth du 3 au 9 avril 1965.

La séance est levée à 16 h 45 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Fabius Columna et le mot : Pétale.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Fabius Columna a attiré l'attention sur l'amphibologie du mot *folium* appliqué aussi à la fleur; il a montré la signification de πέταλον, employé rarement par Dioscoride; il a été amené à emprunter une fois ce mot dans une dénomination spécifique; mais il ne l'a jamais utilisé dans une description de fleur.

On dit classiquement que le mot pétale a été introduit dans le vocabulaire botanique par Fabius Columna, jeune savant italien, dont le Φυτοβάσανος publié à Naples en 1592, lorsqu'il avait 25 ans, attira pour la première fois l'attention sur le mot grec πέταλον. Mais il faut préciser les circonstances dans lesquelles Columna a présenté ce mot.

Πέταλον, employé d'ordinaire au pluriel, par de nombreux auteurs, a le sens général de « feuille », qu'il s'agisse de plantes basses ou d'arbres. Le sens de « feuille de fleur » n'est pas exclu. Dans la traduction de l'Ancien Testament par les Septante, il a le sens « feuille de métal ».

A. Le Φυτοβάσανος (Étymologiquement : épreuve des Plantes). — Il s'agit d'abord de 26 plantes pour lesquelles une description insuffisante par l'auteur ancien pose un problème d'identification que Columna s'efforce de résoudre.

1. *Les emplois de* πέταλον *chez Dioscoride.* — Columna les cite dans son premier chapitre consacré à l'*Isopyron Dioscoridis.* Il extrait ce membre de phrase : κατ᾽ ἄκρον τὸ πέταλον ἕλικα φέρειν, dont il suggère un sens qui donne en français : « à son extrémité le pétale porte une spirale », car, dit-il, *floris folium,* πέταλον *intelligendum,* « c'est comme feuille de la fleur que πέταλον doit être compris ». Il cite un autre exemple : Au chapitre sur l'Onguent Rosacé, Dioscoride écrit ῥόδων ἀβρόχων ἀριθμῷ χίλια πέταλα, « des pétales de roses secs au nombre de mille ». Il s'agit donc avec l'*Isopyron* d'une fleur dont le pétale se termine en spirale; c'est une Ancolie pour Columna. Après une seconde phrase consacrée aux fruits et graines et qui soutient l'interprétation, une fin brève : τὸ δὲ φύλλον ἀνίσῳ, « la feuille est semblable à l'Anis ». En effet il y a une analogie entre la feuille de l'*Aquilegia vulgaris* L. et celle du *Pimpinella anisum* L.

2. *Interprétation erronée de Pline.* — Mais il y a aussi un texte de Pline sur l'*Isopyrum.* Ici, n'ajoutant pas un seul mot à Dioscoride, il semble n'avoir fait œuvre que de copiste : la seconde phrase est identique dans la traduction latine faite par Columna et dans Pline; la première phrase de Dioscoride fournit pour une part la première phrase de Pline; mais, Pline y unit la troisième phrase de Dioscoride, faisant un double contresens et rendant la détermination botanique impossible.

Texte de Dioscoride, d'après la traduction latine de Columna.	*Texte de Pline.*
L'*Isopyron*, d'autres l'appellent *Phasiolos*, car il est semblable au *Phasiolos* en ce que, à son bout, le πέταλον porte une spirale;	L'*Isopyron* est appelé par quelques-uns *Phasiolos* parce que la feuille, semblable à celle de l'Anis, se tortille comme une vrille;
or il y au sommet de la tige des têtes minces, pleines de petites graines semblables en goût au *Melanthion*;	au bout de la tige il y a de petites têtes, pleines d'une graine semblable à celle du *Melanthion*.
d'autre part le φύλλον est semblable à l'Anis.	

Négligeant la comparaison avec le *Phasiolos*, sans intérêt pour nous qui ne connaissons pas assez cette plante, nous constatons que :

1° πέταλον et φύλλον ont été confondus en un seul mot, *folium*, ce qui a permis l'union des phrases 1 et 3 de Dioscoride;

2° « porte une spirale » a été remplacé par « se tortille en vrilles », *torquetur in pampinos*; parce que ἕλιξ dont le sens général est « spirale », est employé par Théophraste à propos des vrilles de la Vigne, *pampini* en latin.

Il faut donc abandonner le texte de Pline, copie défectueuse qui ne peut qu'induire en erreur, et comprenant correctement πέταλον, reconnaître avec Columna dans notre Ancolie l'*Isopyron* de Dioscoride.

3. *Sort ultérieur du mot.* — Malgré sa conviction sur le sens de πέταλον, F. Columna ne songe pas du tout qu'on rendrait service à la science en transcrivant en latin *petalon* ou *petalum*. En effet :

1° dans les traductions qu'il donne des deux textes de Dioscoride employant πέταλον, il le traduit par *folium*;

2° dans les monographies de plantes qui constituent son Ouvrage, il n'emploie pas une fois le mot dont il a précisé et affirmé le sens. Or, il s'inquiète toujours de la fleur de la plante qu'il présente et dans ses 34 monographies le pluriel *flores* est employé 90 fois et le singulier *flos* 60; et sauf dans un cas, il y a des fleurs visibles et *petalum* aurait pu être employé.

a. Le texte le plus frappant se rapporte au *Clymenum Dioscoridis* que la gravure identifie à notre Souci, *Calendula arvensis* L. « les feuilles des fleurs (*florum folia*) tombées, des siliques ou follicules sortent de dessous, exprimant la lettre C ». Deux fois encore dans cet article, il est question de *folia floris Iridis*, « les *feuilles de la fleur* de l'Iris ».

b. Avec *folia floris*, c'est *foliola* qui désigne le plus souvent les pétales (six espèces); les petites fleurs du prétendu *Phu Dioscoridis*, notre *Valeriana officinalis* L., grâce à laquelle Columna s'était guéri de l'épilepsie, sont « tout à fait petites, allongées, creuses, se terminant *in quinque foliola* », qui sont les cinq lobes très marqués d'une corolle gamopétale en tube.

c. Les fleurs d'un *Phyteuma* sont « laciniées sur les bords ».

d. Pour les autres plantes il n'y a pas de description de la fleur qui conduise à parler des pétales; pour 13 d'entre elles la fleur est « semblable »

à telle ou telle autre, Iris, Jacinthe, Struthium, etc. Pour d'autres la description se borne à la couleur; pour d'autres enfin le mot fleur est prononcé sans aucune précision.

Au total il n'y a pas dans le *Phytobasanos* un seul emploi du mot *petalum*; si le mot grec est correctement traduit, le recours au mot latin *petalum* n'est nullement suggéré.

B. Le Minus cognitarum rariorumque Stirpium Ἔκφρασις. — F. Columna publiait en 1608 et 1616 un nouvel Ouvrage de ce titre : « Explication détaillée de plantes moins connues et plus rares ». Sont décrites au total près de 250 plantes; sur le nombre, un tiers au moins ont des fleurs d'assez grande taille : comme elles donnent matière à un dessin précis, dans leur description pourrait figurer le mot pétale. Tels sont une Androsème, un Géranium, des Renoncules d'eau, deux Giroflées, etc. L'analyse des fleurs, faite avec beaucoup de soins, utilise surtout le mot *foliolum* qui désigne les pétales, mais parfois aussi les sépales et même de petites feuilles végétatives au voisinage de la fleur; puis le mot *barbula*, emprunté à Pline et qui est appliqué ici aussi bien aux pétales anormalement développés des petites fleurs d'une Ombellifère (*Tordylium*) sur le bord de l'inflorescence, qu'aux grands rayons brillants entourant un capitule de Carline (*Chamaeleo albus Dioscoridis*). Mais on trouve aussi *folia florum* chez une Androsème. Et, paradoxalement en quelque sorte, le mot *petalum* apparaît page 245, au chapitre XCII dans l'article consacré au *Sonchus montanus purpureus* τετραπέταλος, qui est notre *Prenanthes purpurea* L. Columna qui fait de cette plante un Sonchus, veut exprimer dans son nom son caractère de n'avoir que quatre fleurons ligulés : le πέταλον de Dioscoride lui semble le seul terme précis; d'où l'emploi de l'adjectif τετραπέταλος : Il introduit donc dans sa description le mot latin *petala, floris scilicet foliola*, « les pétales, c'est-à-dire les petites feuilles de la fleur ». Suit une digression sur ce sujet : « Nous entendons *petala* de la même manière que les Grecs entendent πέταλον dans la description de la fleur, à savoir que Petalon est compris comme feuille de la fleur, ainsi que nous l'avons déclaré d'après Dioscoride à propos de l'*Isopyron* décrit par nous; pourtant certains hypercritiques n'acceptent pas franchement cette observation, comme si, nouvelle, elle avait été façonnée par nous, comme si elle n'avait pas été recueillie des Trésors de la Langue grecque, mais avait été extraite en choisissant dans les auteurs et par une particulière attention. Nous donc, derechef nous défendrons notre observation et l'interprétation que nous avons donnée à propos de l'*Isopyron*, grâce à l'autorité du vieux poète Alcman; celui-ci décrivant la fleur de Chrysanthème ou *Cachlas*, afin de dépeindre cette couronne de *barbulæ*, comme Pline les appelle, ces feuilles des fleurs qui entourent d'une couronne le dôme jaune, s'exprime ainsi en grec :

χρύσεον ὅρμον ἔχον, ῥαδινὰν πετάλοισι κάχλαν.

» Ayant un collier d'or, un chrysanthème aux pétales tendres.

» Il est donc parfaitement clair qu'il prend le mot πετάλοισι, pétales dans le sens folioles de la fleur ou *barbulis*. »

Ainsi Columna, à l'occasion de la dénomination à donner à une plante, est amené à employer en composition le mot grec πέταλον. Il prend la défense de ce terme qui a été critiqué. Mais il n'en fait aucun emploi dans la suite de l'Ouvrage.

C. Le Rerum Medicarum Novae hispaniæ thesaurus *de N. A. Recchius*. — Les *Annotationes* ajoutées par F. Columna à cet Ouvrage, paru en 1651, constituent sa dernière publication botanique. L'Ouvrage de Recchius commençait par un livre de *Prolegomena*, sorte de traité de Botanique générale fournissant les indispensables définitions des termes : A la page 11, Recchius étudie la fleur et énumère ses parties : *nempe calycum, stamina, apices et ungues*, « naturellement calice, étamines, sommets et onglets ». Aucun de ces mots ne désigne les pétales; la définition de *ungues*, soit *imas foliorum partes*, « les parties inférieures des feuilles », introduit les feuilles — nos pétales — comme une partie de la fleur.

Page 853, Columna donne une note sur le texte commençant page 11, lin. 18. Il pense que les « différences » des fleurs sont insuffisamment traitées; il oppose celles qui sont foliées, « certaines des fleurs ne sont faites que de feuilles », et celles qui sont « poilues et laineuses ». Pour les foliées, il écrit : « Pour nous, nous avons jugé que les petites feuilles de la fleur, à la différence des feuilles, c'est-à-dire du feuillage de la plante, sont plus proprement appelées πέταλα ». Il rappelle les deux emplois de πέταλον par Dioscoride et la citation d'Alcman qu'il traduit : *Aureum torquem habens, teneram* petalis Cachlam, petalis* est précédé d'un astérisque et il est écrit en marge : **sive barbulis*, donnant *barbula* pour synonyme à *petalum*. Il insiste en terminant : « Ces mêmes pièces, comme le dit Pline, au sujet de la fleur de Pâquerette, 1.21, cap. 8, peuvent être appelées en latin *barbulas*. Voyez ce que nous avons dit dans notre *Phytobasanos* cap. I. *de Isopyro* et dans la première partie des *Minus cognitarum Stirpium : de Soncho montano tetrapetalo cap.* 92. »

Les notes relatives aux autres livres sont parfois des descriptions complètes de plantes nouvelles; *foliola* y désigne les pétales; il ne semble pas que *petalum* soit jamais employé.

Ainsi Columna se trouve avoir à trois reprises envisagé le mot πέταλον. Il est logique que son nom soit associé à l'histoire de « pétale ». Il a conseillé l'emploi du mot. On ne peut dire qu'il l'ait utilisé.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,
24, rue Lhomond, Paris,* 5e.)

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Remarques au sujet de Fabius Columna.* Note (*) de M. **Lucien Plantefol**, Membre de l'Académie.

L'œuvre de Fabius Columna est marquée des tendances de la Renaissance par son souci de retrouver le contact, totalement, avec la pensée scientifique des Anciens. Mais elle est également moderne par son recours à l'expérience; il fut ainsi amené à rencontrer un problème biologique que notre siècle devait résoudre.

Je pense utile de compléter par quelques remarques la Note d'Histoire des Sciences de Mlle Anne-Marie Prévost. Les faits énoncés sont certes très exacts. Ils pourraient laisser au lecteur l'impression que Fabius Columna a manqué de décision ou de logique, à l'occasion du problème de langage scientifique qu'il avait rencontré, et qu'il n'a pas su mériter vraiment la louange qui s'est attachée à son nom à propos du mot pétale. Tournefort au moment où il va définir les pièces dont est composée la fleur, dans son *Isagoge in Rem Herbariam* qui est une Préface aux *Institutiones Rei Herbariæ*, écrit : « Fabius Columna, homme d'un esprit supérieur, employa personnellement [*usurpavit proprie*], le premier de tous, que je sache, le mot de Pétale pour distinguer les feuilles des fleurs des feuilles proprement dites » (p. 70) et il porte en marge la référence « dans les Notes pour Rech., p. 835 ». Et précédemment, p. 53, il avait donné, entre un long article sur Gesner et deux articles de quelques lignes sur Morisonus et Raius, un alinéa de 17 lignes sur Fabius Columna, louant particulièrement sa compréhension du rôle de la fleur, dans la détermination des genres. Et cependant un historien aussi attentif que le grand Physiologiste Julius Sachs ne cite même pas le nom de Columna.

Il est certain pourtant que Tournefort avait raison et que Fabius Columna est un savant des plus distingués; car il y a en lui un mélange des caractères du savant de la Renaissance et de ceux du savant moderne.

Comme la Renaissance tout entière, il a une admiration sans bornes pour les Anciens. Il aime leurs œuvres où il puise une grande part de son savoir et le *Phytobasanos* est un effort résolu pour retrouver la pensée partiellement perdue des Anciens. La première et plus importante partie de l'ouvrage est une série de 26 monographies consacrées à des plantes dont il faut rétablir l'identité. Pour 24 d'entre elles le nom de Dioscoride paraît dans le titre de l'article et pour 19 d'entre elles le titre est simplement de la forme : l'*Isopyron* de Dioscoride, la *Sideritis tertia* de Dioscoride. Les noms de Théophraste, Nicandre, Pline apparaissent aussi dans ces titres, et d'autres noms d'Anciens figurent dans le cours des paragraphes.

C'est en partie pour son utilité que Columna apprécie la science antique. Les plantes de Dioscoride sont des plantes médicinales, et Columna qui, dans sa jeunesse, souffrit d'épilepsie, commença ses études de Botanique

dans le but de se soigner. C'est ainsi qu'il fut amené à rencontrer le *Phu Dioscoridis*, ou plutôt, car il semble que le *Phu* de Dioscoride ait été une Valériane propre à l'Asie Mineure, il utilisa sous ce nom d'emprunt notre Valériane, la *Valeriana officinalis* L. Celle-ci, qui est commune dans toute l'Europe, figure pour la première fois sous le nom de *Valeriana*, venant de *valere*, se bien porter, dans la traduction latine d'Isaac le Juif, médecin arabe du IXe siècle. Le jeune Columna en trouvait l'image sous le titre de *Phu germanicum*, « *Valeriana* des officines et des herboristes de notre temps », dans l'*Historia Stirpium* (1542) de Fuchsius. Il y voit que le *Phu*, après avoir paru, entre autres vertus, à Dioscoride et Pline, capable de calmer des douleurs, n'était plus signalé, d'après Galien, que comme diurétique, tandis que la Pivoine était, dès la Médecine hippocratique, le véritable remède contre l'épilepsie. Et pourtant dans la *Stirpium Historiæ* de Dodonaeus (1583), « les modernes pensent que la Valériane sauvage est utile aux *convulsis* », « à ceux qui ont des convulsions ». Ce fut elle, avec laquelle Columna se guérit de l'épilepsie et ce succès médical, publié par lui dans le *Phytobasanos*, fonda la réputation d'antispasmodique, légitimée par deux siècles d'emploi et dont jouit encore un peu la Valériane.

C'est un des caractères modernes de Columna que de croire ainsi à la valeur primordiale de l'expérience. J'en donnerai un exemple. La 18e plante étudiée dans le *Phytobasanos* est l'*Epimedium Dioscoridis* que la gravure détermine comme notre *Botrychium Lunaria* L. (Filicales, *Ophioglossaceæ*). Cette plante est pour lui une énigme; elle déploie sa tige qui porte des feuilles, puis « du milieu de cette tige, un peu au-dessus des premières feuilles, est produit un pétiole mince, au sommet plusieurs grappes fixées au pétiole de part et d'autre... ; elles ont des grains gonflés, en petit nombre, verts ». Columna s'étonne de ne pas voir ces grains s'épanouir en fleurs et donner ensuite des graines; mais « au lieu de graines, on trouve une très fine poussière, de couleur jaunâtre et impalpable; si on la sème, il est incertain que d'elle sorte une plante; alors que je l'ai souvent essayé, je n'ai jamais constaté que quelque chose en sortît ». On sait quelle avait été l'attitude d'esprit du Moyen Age, conservée un peu par la Renaissance, à l'égard des Fougères et de leur « floraison ». Brunfels encore semble au moins vouloir croire à leur floraison accélérée et à la dispersion des graines, dans la nuit de la Saint-Jean. Mais Dodonaeus écrit qu'elles sont sans fleurs ni graines.

« Pour le fait que des plantes manquent de fruit, ou de semence et de fleur, écrit Columna, il faut comprendre qu'il ne nous est peut-être pas donné de les voir, ou bien parce que, presque insensibles, elles ne sont pas vues de façon claire par nos yeux, comme dans les plantes capillaires et dans le genre des Fougères, et aussi pour d'autres plantes dont les semences paraîtraient comme des atomes impalpables et dont les fleurs ne sont pas vues ». C'est exactement l'attitude d'esprit qu'on rencontre

encore chez les botanistes du début du XVIIIe siècle; on rapprocherait sans peine de ce texte des citations de Tournefort cherchant des graines dans des Champignons et de Linné à la poursuite des organes sexuels, qui ne peuvent manquer d'exister là aussi — chez les *Cryptogamæ*, plantes à sexes *cachés*, et non absents. Une remarque de Columna qui suit sa dernière phrase, est tout à fait digne d'être soulignée : « Or, chez quelques Orchis, la Pirole et plantes semblables, on voit les fleurs; mais la graine est comme une poussière, et l'on pourrait dire qu'elle en manque, car de cette semence ainsi tout à fait fine, on ne voit pas du tout qu'il puisse sortir une plante, après en avoir fait l'expérience ». Par ce souci d'expérimentateur, en biologie, Columna mérite tout à fait d'être classé dans les modernes.

On ne peut manquer de souligner le caractère biologique commun des plantes à toutes petites semences qui sont ainsi unies par la pensée de Columna. Elles sont également symbiotiques, « mycotrophes » dit la science moderne, c'est-à-dire vivant en symbiose avec des Champignons. Noël Bernard a découvert cette symbiose sur les Orchidées. Depuis 1895 une série d'auteurs, dont surtout Jeffrey et Campbell, ont établi la mycotrophie des *Botrychium* et plus généralement des Ophioglossacées. Ces plantes sont l'hôte de Champignons aussi bien dans leur vie prothallienne, sous terre, que dans leur phase sporophytique, et sont, parmi les Ptéridophytes, celles où la symbiose a été le plus étudiée. Les expériences de Columna vers 1580 préparent celles de Noël Bernard et de Campbell, trois siècles plus tard.

Au total, même s'il n'a pas cherché à généraliser et à imposer l'emploi du mot pétale, Fabius Columna est un botaniste de valeur et les appréciations de Tournefort sont tout à fait fondées. Il appartenait à l'une des plus illustres familles de Rome. Elle a donné à l'Église plusieurs Papes, à l'Italie une poétesse; elle a aussi donné à la Botanique un grand savant.

(*) Séance du 22 février 1965.

ALGÈBRE. — *Trois résultats sur les limites inductives et projectives d'algèbres localement convexes.* Note (*) de M. **Michel Bonnard**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Le spectre d'une limite inductive d'algèbres localement convexes est la limite projective des spectres, par contre le spectre d'une limite projective n'est pas forcément la limite inductive des spectres. Toute limite inductive localement convexe d'une famille totalement ordonnée d'algèbres de Banach est à inverse continu.

Proposition 1. — *Soit* (A_i) *un système inductif d'algèbres localement convexes avec les morphismes continus :*

$$\Phi_{ij}:\quad A_i \to A_j$$

Soit A *la limite inductive des* A_i *et pour tout* i *soit* $\Phi_i : A_i \to A$ *le morphisme canonique. On munit* A *de la plus fine des topologies localement convexes rendant les* Φ_i *continues. Alors les* $\Phi_i = \hat{A}_i$ *forment un système projectif avec les applications* $\Psi_{ij} = {}^t\Phi_{ji}$. *Soit* $X = \varprojlim X_i$. *Il existe un homéomorphisme*

$$L:\quad X \to \hat{A}$$

tel que pour tout $\chi = (\chi_i)$ *élément de* X, $L(\chi)$ *vérifie, quel que soit* i,

$$L(\chi)(x) = \chi_i(x_i)$$

x_i *étant tel que* $\Phi_i(x_i) = x$.

On vérifie sans peine que les conditions indiquées déterminent une application bijective $X \to \hat{A}$.

Pour vérifier qu'elle est bicontinue on se réfère au fait que $\varprojlim \hat{X}_i$ est un sous-espace du produit $\prod X_i$. Alors les $\chi^j = (\chi_i^j)$, quand j décrit un ensemble filtrant, convergent vers un certain $\chi = (\chi_i)$ si et seulement si pour chaque i les χ_i^j convergent vers χ_i.

Proposition 2. — *Soit* (A_i) *un système projectif d'algèbres topologiques avec les morphismes continus*

$$\Phi_{ij}:\quad A_j \to A_i.$$

Soient, A *la limite projective des* A_i, $\Phi_i : A \to A_i$ *les morphismes canoniques. On munit* A *de la topologie la moins fine rendant les* Φ_i *continus et l'on suppose de plus que pour tout* i, $\operatorname{Im}\Phi_i$ *est dense dans* A_i. *Alors les* $X_i = \hat{A}_i$ *forment un système inductif avec les applications continues :* $\Psi_{ij} = {}^t\Phi_{ji}$. *Soit* $X = \varinjlim X_i$ *et pour chaque* i *soit* $\Psi_i : X_i \to X$ *l'application canonique. Il existe une application continue bijective*

$$L:\quad X \to A$$

telle que si $\chi \in X$, $L(\chi)$ *est le caractère tel que*

$$(x_i) \to \chi_{i_0}(x_{i_0})$$

quel que soit l'indice i_0 *et* χ_{i_0} *tel que* $\Psi_{i_0}(\chi_{i_0}) = \chi$.

On vérifie sans peine que ces conditions déterminent une application injective $X \to \hat{A}$. Elle est continue car les applications $X_i \to \hat{A}$ associées sont continues. Elle est surjective car tout caractère sur A détermine des caractères sur les $\operatorname{Im} \Phi_i$ et que ces caractères se prolongent aux A_i car $\operatorname{Im} \Phi_i$ est dense dans A_i pour chaque i.

Remarque. — L peut ne pas être bicontinue comme le montre l'exemple suivant :

Soit E un espace topologique régulier dont la topologie est plus fine qu'une topologie compacte [1]. L'algèbre $\mathcal{C}(E)$ des fonctions continues sur E est séparative. On en déduit par une démonstration calquée sur celle du théorème d'Uryosohn [2] que toute fonction continue sur un compact K de E et à valeurs dans [o, 1] se prolonge en une fonction continue de E dans [o, 1]. De ceci il résulte que l'algèbre $\mathcal{C}(E)$ est limite projective des $\mathcal{C}(K)$ et que les morphismes canoniques $\mathcal{C}(E) \to \mathcal{C}(K)$ sont surjectifs. On a alors deux applications continues bijectives :

$$\varinjlim K \to E \qquad \text{et} \qquad T : D \to \mathcal{C}(\hat{E}).$$

Leur composée, qui est L, ne peut être bicontinue car alors T le serait aussi, ce qui n'est certainement pas vrai puisque $\mathcal{C}(\hat{E})$ est uniformisable et que E ne l'est pas.

Proposition 3. — *Soit* $(A_i)_{i \in I}$ *une famille d'algèbres de Banach, unitaires, I étant un ensemble totalement ordonné, et les* A_i *formant un système inductif avec des morphismes de norme* 1 :

$$\Phi_{ij} : \quad A_i \to A_j.$$

Alors l'algèbre A, limite inductive localement convexe des A_i *est à inverse continu.*

Démonstration. — $B_i(x, \rho)$ désignera la boule de centre x et de rayon ρ dans A_i. e désignera indifféremment l'unité de l'une ou l'autre des algèbres considérées. On sait que pour $x \in B_i(o, e)$, $e - x$ est inversible et que son inverse vaut $\sum_{n=0}^{\infty} x^n$. Par conséquent pour tout x dans A qui appartient à $\bigcup_{i \in I} \Phi_i[B_i(o, e)]$, $e - x$ est inversible et son inverse est $\sum_{n=0}^{\infty} x^n$, la série considérée étant sommable dans A. L'ensemble $\bigcup_i \Phi_i(B_i(o, e))$ est convexe car les $B_i(o, e)$ sont convexes et que pour $i \leqq j$,

$$\Phi_{ij}(B_i(o, e)) \subseteq B_j(o, e).$$

Cet ensemble est donc voisinage de o puisque ses images réciproques par les Φ_i sont des voisinages de o.

Cela étant, soit U voisinage convexe équilibré fermé de o donné dans A. Pour chaque i, $\Phi_i^{-1}(U)$ est voisinage de o dans A_i donc contient une boule W_i de centre o, dont on peut toujours supposer qu'elle est de rayon $< 1/2$. Soit alors $W' = \bigcup_i \varphi_i(W_i)$. Il est facile de voir que pour tout $x \in W'$ on a, quel que soit n entier $\geqq 1$,

$$2^{n-1} x^n \in W'.$$

Soit W l'enveloppe convexe de W'. Un élément x de W s'écrit

$$x = \sum_{j=1}^{p} \lambda_j x_j \quad \text{avec} \quad \sum \lambda_j = 1 \text{ et les } \lambda_j > 0,$$

où chaque x_j est dans l'un des $\Phi_i(W_i)$.

Alors pour n entier :

$$x^n = \sum_{j_1 \dots j_n} \lambda_{j_1} \dots \lambda_{j_n} x_{j_1} \dots x_{j_n}.$$

Considérons l'un des produits $x_{j_1} \dots x_{j_n}$.

Pour chaque j_K choisissons i_K tel que x_{j_K} soit dans $\Phi_{i_K}(W_{i_K})$. Soit i_0 le plus grand des i_K. Soit $y_K \in W_{i_K}$ tel que $\Phi_{i_K}(y_K) = x_{j_K}$.

Soit y_0 un y_K tel que $i_K = i_0$. On a $y_0 \in W_{i_0}$ et pour tout K $\|y_K\|_{i_K} < 1/2$, par conséquent :

$$2^{n-1} z_1 \dots z_n \in W_{i_0},$$

avec $z_K = \Phi_{i_K i_0} y_K$; car $z_0 = y_0 \in W_{i_0}$ et que pour les autres indices $\|z_K\| < 1/2$, d'où

$$2^{n-1} x_{j_1} \dots x_{j_n} \in W'.$$

D'autre part, on a

$$\sum_{j_1 \dots j_n} \lambda_{j_1} \dots \lambda_{j_n} = 1,$$

d'où comme W est l'enveloppe convexe de W' :

$$2^{n-1} x^n \in W.$$

Alors $x \in W$ implique, quel que soit l'entier m :

$$\sum_{n=2}^{m} x^n \in W.$$

Dans tout U voisinage convexe fermé équilibré de o je peux trouver un tel W, ce qui prouve que la fonction définie au voisinage de o :

$$x \to (e - x)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n \quad \text{est continue en o.}$$

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) BOURBAKI. *Topologie générale*, chap. 1, § 8, ex. 21.

(2) BOURBAKI, *Topologie générale*, chap. 9, § 4, th. 2.

(*Faculté des Sciences, Mathématiques, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.*)

ALGÈBRE. — *Quelques résultats sur les algèbres universelles.*
Note (*) de Mme **Annie Besserre** et M. **Artibano Micali**, présentée par M. René Garnier.

Étude d'un A-module E, d'un sous A-module E' et d'un idéal $\mathfrak{a}$ de A tels que $\mathfrak{a}E \cap E' = \mathfrak{a}E'$. Passage aux algèbres universelles.

1. On emploiera les notations et les définitions d'une Note précédente [1].

Si A est un anneau commutatif à élément unité, on désignera par T(E), S(E), Λ(E) les algèbres tensorielle, symétrique, extérieure du A-module E [2], par U l'un quelconque des foncteurs T, S, Λ, et par $U_n(E)$ le sous-A-module de U(E) des éléments homogènes de degré n.

Si E et F sont deux A-modules et $\varphi : E \to F$ une application A-linéaire, on notera $U_n(\varphi) : U_n(E) \to U_n(F)$ la restriction de $U(\varphi)$ à la composante homogène de degré n.

Dans la suite, A désignera un anneau commutatif à élément unité, E un A-module, E' un sous-A-module de E et $u : E' \to E$ l'injection canonique. Si $\mathfrak{a}$ est un idéal de A, on notera $\overline{u} : E'/\mathfrak{a}E' \to E/\mathfrak{a}E$ l'application linéaire obtenue à partir de u par passage aux quotients, et $B(\mathfrak{a}, E', E)$ l'injectivité de $\overline{u}$.

2. Proposition 1. — *Si* E *est plat et si pour tout idéal* $\mathfrak{a}$ *de type fini de* A, $B(\mathfrak{a}, E', E)$, *alors* $U(u)$ *est injectif.*

Il suffit de voir que E/E' est plat [1] et d'appliquer la proposition 1 de [3].

Lemme 1. — *Soient* A *intègre,* F' *et* F *deux* A-*modules et* $\varphi : F' \to F$ *une application* A-*linéaire. Si* φ *est injectif, alors* $\mathrm{Ker}(U(\varphi)) \subset t(U(F'))$. *De plus, si* U(F) *est sans torsion, alors* $\mathrm{Ker}(U(\varphi)) = t(U(F'))$.

Lemme 2. — *Si* $B(\mathfrak{a}, U(E'), U(E))$ *localement, alors* $B(\mathfrak{a}, U(E'), U(E))$.

Ceci résulte du lemme de globalisation.

A partir du lemme 2, on obtient les propositions suivantes :

Proposition 2. — *Soit* A *intègre.*

1° *Si* E' *est plat, alors* $U(u)$ *est injectif;*

2° *Si* $E'/\mathfrak{a}E'$ *est plat, et si* $\overline{u}$ *est injectif, alors* $U(\overline{u})$ *est injectif.*

Proposition 3. — *Si* $\mathfrak{a}$ *est un idéal premier et si* E' *est libre de type fini, alors* $\overline{u}$ *injectif entraîne* $U(\overline{u})$ *injectif.*

La proposition suivante est une conséquence des propositions 1 et 3.

Proposition 4. — *Si* A *est intègre, si* $\mathfrak{a}$ *est premier et si* E' *est libre de type fini, alors* $B(\mathfrak{a}, E', E)$ *entraîne* $B(\mathfrak{a}, U(E'), U(E))$.

Remarque. — Les propositions 3 et 4 sont encore valables d'après le lemme 2, si E' est un A-module projectif de type fini.

3. Théorème. — *Si* E *et* E' *sont libres de type fini, alors* $U(u)$ *est injectif. Si, de plus,* $B(\mathfrak{a}, E', E)$ *alors* $B(\mathfrak{a}, U(E'), U(E))$.

En effet, on se ramène facilement au cas où E et E′ sont de même dimension. Soit alors φ l'endomorphisme de E′ ayant même matrice que u.

On sait ([1]) que $\det(\varphi)$ n'est pas diviseur de zéro dans A et donc, d'après le lemme 3, il en est de même de $\det(U_n(\varphi))$. Donc $U_n(\varphi)$ est injectif. De même, si $\overline{u}$ est injectif, $U(\overline{u})$ est injectif.

Remarque. — Le théorème est encore valable si E et E′ sont projectifs de type fini.

LEMME 3. — *Soient* E *un* A-*module libre de dimension* q *et* φ *un endomorphisme de* E. *Alors :*

$$\det(U_n(\varphi)) = (\det(\varphi))^{\nu(n,q)},$$

où $\nu(n, q)$ *est un entier tel que :*

Si $U = T$: $\nu(n, q) = nq^{n-1}$;

Si $U = S$: $\nu(n, q) = \binom{n+q-1}{q}$;

Si $U = \Lambda$: $\nu(n, q) = \binom{q-1}{n-1}$.

En effet, on se ramène au cas où $A = \mathbf{Z}[b_{ji}]_{1 \leq i,j \leq q}$ et où (b_{ji}) est une matrice à éléments algébriquement indépendants. On plonge A dans un corps algébriquement clos K et l'on désigne par φ l'endomorphisme correspondant de l'espace vectoriel K^q. Comme φ est diagonalisable, $U_n(\varphi)$ l'est aussi, d'où le lemme.

Remarque. — Si A est un corps, et si E est un A-espace vectoriel, le lemme 3 dans le cas de l'algèbre extérieure, est le théorème de Sylvester-Franke ([4]).

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) A. BESSERRE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 22.

([2]) C. CHEVALLEY, *Fundamental Concepts of Algebra*, Academic Press Inc., New York, 1956.

([3]) D. LAZARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6313.

([4]) H. FLANDERS, *Amer. Math. Month.*, 60, 1953, p. 543-545.

(*Faculté des Sciences,*
34, *avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

ALGÈBRE. — *Remarques sur le lemme de préparation de Weierstrass.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Lafon**, présentée par M. René Garnier.

Étude de catégories d'anneaux locaux analogues à celle des algèbres analytiques sur un corps valué complet.

1. On désigne par N l'ensemble des entiers naturels et on lui adjoint un élément ∞ avec les propriétés usuelles. On se donne un anneau local A, non nécessairement noethérien, d'idéal maximal m et de corps résiduel k et une infinité dénombrable (d_n, ω_n) de couples d'applications surjectives de A dans $N \cup \{\infty\}$ satisfaisant aux axiomes :

(1) $$d_n(-f) = d_n(f),$$

(2) $$d_n(1) = 0,$$

(3) $$d_n(f+g) \leqq \sup(d_n(f), d_n(g)),$$

(4) $$d_n(fg) \leqq d_n(f) + d_n(g),$$

(5) pour tout f de A, $d_n(f) = 0$ sauf pour un nombre fini d'entiers n.

(6) $$\omega_n(f+g) \geqq \inf(\omega_n(f), \omega_n(g)),$$

(7) $$\omega_n(fg) = \omega_n(f) + \omega_n(g).$$

(8) L'existence d'un entier i tel que $\omega_i(f) = 0$ implique la condition $\omega_j(f) = 0$ pour tout entier j et est équivalente à l'inversibilité de f.

(9) $\omega_n(f) < \infty$ implique $\omega_n(f) \leqq d_n(f)$,

(10) $\omega_n(f) = d_n(f)$ implique $d_n(fg) = d_n(f) + d_n(g)$ pour tout g de A.

(11) Lemme de préparation de Weierstrass :

$\omega_n(f) < \infty$ *implique, pour tout élément* g *de* A, *l'existence et l'unicité d'éléments* q *et* r *de* A *tels que*

(11 *a*) $g = qf + r$, *avec* $r = 0$ *ou tel que* $d_n(r) < \omega_n(f)$,

(11 *b*) *la condition* $d_j(f) = d_j(g) = 0$ *pour* $j \neq n$ *implique* $d_j(q) = d_j(r) = 0$.

(12) Pour tout entier i, il existe un élément X_i de A tel que

$$d_i(X_i) = \omega_i(X_i) = 1$$
$$d_j(X_i) = 0 \quad \text{si} \quad j \neq i.$$

Proposition 1. — *Soient* I *une partie de* N, A_I *l'ensemble des éléments* f *de* A *tels que* $d_i(f) = 0$ *si* i *n'appartient pas à* I.

L'anneau A_I *est local hensélien dominé par* A *et a même corps résiduel que* A.

Si i *n'appartient pas à* I, *l'anneau* $B_{I,i}$ *des éléments* f *de* A *tels que* $d_k(f) = 0$ *si* k *n'appartient pas à* I *et est différent de* i *et* $d_i(f)$ *soit fini, est* A_I*-isomorphe à l'anneau* $A_I[T]$, *où* T *est une indéterminée.*

En particulier, les éléments X_i *de* (12) *sont algébriquement indépendants sur l'anneau local* $A_\emptyset$ *des constantes.*

On vérifie au moyen de (4) que A_I est un sous-anneau de A. On déduit de (10) que c'est un anneau local dominé par A. Pour prouver l'assertion sur les corps résiduels, il suffit de prouver que tout élément f de A est congru modulo m à une constante de A ; si l'on suppose que l'ensemble fini J des entiers j tels que $d_j(f) \neq 0$ est contenu dans $(1, \ldots, n)$, on voit que $f = f_{n+1} + q_1 X_1 + \ldots + q_n X_n$, où f_{n+1} est une constante par application itérée de (11) à $X_1, \ldots, X_n$.

L'assertion sur $B_{I,i}$ résulte de ce que $\omega_i(X_i^n) = d_i(X_i^n) = n$ [en vertu de (7) et (10)]. On déduit de (11) que si $d_i(f) = n$, $f = q_n X_i^n + r$, où $d_i(r)$ est strictement inférieur à n et $d_i(q_n) = 0$. On procède ainsi de proche en proche.

Pour montrer que l'anneau local A_I est hensélien, on peut supposer que $I \neq N$ puisqu'une limite inductive d'anneaux henséliens est un anneau hensélien.

On travaille alors dans $B_{I,i} = A_I[X_i]$ en utilisant l'interprétation suivante de $\omega_i(f)$ pour un élément $f = q_0 + q_1 X_i + \ldots + q_n X_i^n$ de cet anneau ; si $\omega_i(q_0) = \ldots = \omega_i(q_{r-1}) = \infty$ et $\omega_i(q_r) = 0$, $\omega_i(f) = r$.

La démonstration est alors formellement analogue à celle donnée dans [(1) ; théorème 45.5].

On définit la catégorie $C(A, d_n, \omega_n)$ comme suit :

— Les objets sont les anneaux quotients des anneaux A_I où I est une partie finie de N.

— Les morphismes sont les homomorphismes locaux.

— La composition des morphismes est la composition usuelle.

On obtient ainsi comme cas particuliers : la catégorie des anneaux locaux complets de corps résiduel donné, la catégorie des algèbres analytiques sur un corps valué complet (non discret) donné.

Nous en donnerons d'autres exemples ultérieurement. Signalons ici le résultat suivant qui contient une réciproque d'un résultat fort classique.

Théorème 1. — *Soient* K *un anneau local séparé non nécessairement noethérien et*

$$A = \bigcup_n K[[X_1, \ldots, X_n]].$$

L'assertion

(i) *L'anneau local* K *est complet*

implique l'assertion

(ii) *L'anneau* A *et les applications* d_n, *degré en* X_n *et* ω_n, *ordre résiduel en* X_n, *satisfont aux axiomes* (1) *à* (12).

Si, de plus, K *est noethérien,* (ii) *implique* (i).

En ce qui concerne l'implication (i) $\Rightarrow$ (ii), le seul point qui n'est pas entièrement classique est l'unicité. Elle se démontre par des arguments analogues à ceux de [(2), 10.2].

Pour l'implication (ii) $\Rightarrow$ (i) dans le cas noethérien, on procède comme suit : soient $a_1, \ldots, a_n$ des éléments engendrant un idéal de définition de A ;

on applique (11) avec $f = X_1 - a_1$, d'où

$$K[[X_1]] = (X_1 - a_1)\, K[[X_1]] + K$$

et

$$K[[X_1, X_2]] = (X_1 - a_1)\, K[[X_1, X_2]] + K[[X_2]].$$

On applique alors (11) avec $f = X_2 - a_2$, d'où

$$K[[X_1, X_2]] = (X_1 - a_1, X_2 - a_2)\, K[[X_1, X_2]] + K.$$

Itérant le procédé, on aboutit à

$$K[[X_1, \ldots, X_n]]/(X_1 - a_1, \ldots, X_n - a_n)\, K[[X_1, \ldots, X_n]] = K.$$

Or, il est classique que le membre de gauche est le complété de K.

2. On impose l'axiome supplémentaire

(13) *L'anneau local* K *des constantes est soit un corps soit un anneau de valuation discrète* (on désignera par p une uniformisante locale).

Si f appartient à $A_I - pA_I$, *il existe un* K-*automorphisme* $\varphi_{f,k}$ *de* A *tel que :*

(13 *a*) $\omega_k(\varphi_{f,k}(f)) < \infty$;

(13 *b*) $\varphi_{f,k}$ *induit un automorphisme de* A_J *où* $J = I$ *ou* $I \cup \{k\}$ *suivant que* k *appartient ou n'appartient pas à* I.

On obtient alors par des arguments formellement analogues aux arguments classiques

THÉORÈME 2. — *Si* I *est une partie finie de* N *de cardinal* n, *l'anneau local* A_I *est noethérien régulier de dimension* n (*resp.* $n+1$) *si* K *est un corps* (*resp. un anneau de valuation discrète*). *Si* $\mathfrak{a}$ *est un idéal de* A_I, *il existe une partie* J *de* I *telle que* $A_I/\mathfrak{a}$ *contienne* A_J *comme sous-anneau et soit un* A_J-*module de type fini.*

Si l'on complète, on voit que A s'identifie à un sous-anneau de

$$\bigcup_n \hat{K}[[X_1, \ldots, X_n]],$$

où $\hat{K}$ est le complété de K.

On vérifie alors que les applications d_n et ω_n sont respectivement le degré en X_n et l'ordre résiduel en X_n.

On peut alors espérer construire des exemples d'anneau A et d'applications d_n, ω_n satisfaisant aux axiomes (1) à (13) comme suit :

On note Ω l'anneau $\bigcup_n K[[X_1, \ldots, X_n]]$ où K est un corps (pour fixer les idées) et l'on considère un groupe G d'automorphismes de Ω possédant les propriétés suivantes :

1° un élément φ de G laisse invariantes toutes les indéterminées sauf un nombre fini;

2° pour tout entier k et tout élément f de Ω, il existe un élément $\varphi_{f,k}$ de G satisfaisant à l'axiome (13).

On pourra, supposer, par exemple, si le corps K est infini, que G est le groupe des substitutions linéaires inversibles sur un nombre fini de variables ou encore que G est engendré par les substitutions de la forme $X_i \rightsquigarrow X_i + X_{i_0}^{n_i}$ pour $i = i_1, \ldots, i_k$ et $X_i \rightsquigarrow X_i$ pour les autres i.

Soit B un sous-anneau local de Ω contenant les polynomes et S l'ensemble des couples (g, f) d'éléments de B satisfaisant à la condition $\omega_k(f) < \infty$.

Pour un tel couple, il existe deux éléments uniques q et r tels que $g = qf + r$ avec $r = 0$ ou $d_k(r) < \omega_k(f)$.

On considère le sous-anneau B_1 de Ω obtenu en adjoignant à B les éléments q et r correspondant aux couples (g, f) de S, puis en localisant et enfin en stabilisant par G.

Itérant transfiniment ce procédé, on obtient un sous-anneau local B_ω de Ω satisfaisant aux axiomes.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) S. S. Abhyankar, *Local Analytic Geometry*, Academic Press, 1964.

(2) M. Nagata, *Local Rings*, Interscience Publishers, 1962.

(7, *rue de l'Imprimerie, Montpellier, Hérault*.)

ALGÈBRE BOOLÉIENNE. — *Sur la recherche des bases premières d'une fonction booléienne.* Note (*) de M. **René Aurignac**, présentée par M. René Garnier.

Algorithme simple de détermination des bases premières d'une fonction booléienne.

Dans une fonction booléienne Φ, mise sous la forme de la somme de tous ses constituants premiers, on appelle *variable monoforme* une variable, a par exemple, qui n'apparaît que sous un et un seul de ses deux aspects : a ou $\bar{a}$.

A partir de cette notion, on peut effectuer une partition de l'ensemble des constituants premiers en classes disjointes, de la façon suivante :

A. *Première phase :* $a, b, c, \ldots$ étant monoformes, on construit les classes Ca, Cb, Cc, ... qui contiennent respectivement tous les constituants premiers dans l'expression desquels interviennent $a, b, c, \ldots$. On obtient un *reste* de constituants non classés.

Si Ca et Cb ont une intersection non vide, on appelle cette intersection Cab et l'on élimine les termes de C ab des classes Ca et Cb, et ainsi de suite jusqu'à épuisement des possibilités de classement.

Deuxième, ..., $n^{\text{ième}}$ phases : Si la méthode précédente est applicable au *reste*, on la met en œuvre dans une deuxième phase, et ainsi de suite.

B. Lorsque les règles précédentes ne permettent plus aucun classement, on a une liste définitive de classes non vides dont on sait à quelle phase elles ont été obtenues. On ordonnera ces classes de telle sorte que :

1° les classes obtenues à la phase n sont supérieures à celles obtenues à la phase $n+1$;

2° si Cx et Cxy sont deux classes de la même phase, alors $Cx < Cxy$;

3° s'il existe un reste non classé, il est le plus petit élément de l'ensemble ordonné.

Il est facile de voir qu'une classe quelconque ne dépend que des classes qui lui sont inférieures.

Cette dépendance disparaît lorsqu'on applique la méthode de Y. Malgrange [1] pour le calcul des bases premières de la fonction. On démontre en effet le théorème suivant :

Théorème. — *Toute somme booléienne de constituants premiers, essentielle au calcul des bases premières de la fonction, ne fait intervenir que des éléments d'une même classe.*

Les résultats ci-dessus conduisent à un algorithme (valable même s'il n'existe pas de variable monoforme), ne nécessitant aucun retour à la forme canonique disjonctive et permettant d'obtenir toutes les bases premières de Φ. Il a comme principal avantage d'éviter toute répétition et est en cela plus rapide que la méthode classique de Mott [2].

On peut extraire de la méthode classique de M. J. Ghazala (³) un test permettant de reconnaître si un constituant premier est essentiel ou non. On montre qu'on peut se servir de ce test pour décider si une somme booléienne de constituants premiers est ou n'est pas essentielle au calcul des bases premières.

On cherche alors tous les constituants premiers, essentiels, des sommes essentielles dans l'expression desquelles apparaissent deux, trois constituants premiers, etc.

On en fait le produit et l'on obtient ainsi toutes les bases premières de la fonction Φ.

(*) Séance du 22 février 1965.

(¹) *IIe Congrès de l'A.F.C.A.L.T.I.*, 18-19 octobre 1961, Gauthier-Villars, Paris, 1962.

(²) *I. R. E. Transactions on electronic computers*, EC 9, juin 1960.

(³) *Irredundant disjunctive and conjunctive forms of a Boolean Function* (*I. B. M. Journal of research and development*, 1, nº 2, avril 1957, p. 171-176).

(*Institut Blaise Pascal,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Cohomologie non abélienne.*
Note (*) de M. **Jean Giraud**, présentée par M. Jean Leray.

Nous ne revenons pas sur la cohomologie de degré 1 dont l'étude, en termes de fibrés principaux homogènes, se généralise aisément au cas des topos. Nous utilisons librement ([1]). Le site E admet un objet final e.

1. L'ensemble $H^2(L)$. — Soit L un lien. On note $H^2(L)$ [resp. $H^2(L)'$] l'ensemble des classes à L-équivalence près de gerbes (resp. de gerbes triviales) liées par L. Les $c \in H^2(L)'$ sont les classes *neutres*. Soit A un *faisceau* de groupes. On pose

$$L = R(A), \qquad H^2(A) = H^2(L) \qquad \text{et} \qquad H^2(A)' = H^2(L)';$$

de plus, on appelle classe *unité* celle de la catégorie $T(A)$ des torseurs sous A. Si $u : L \to M$ est un morphisme extérieur, on note $H^2(L) \overset{u}{\multimap} H^2(M)$ ou encore $p \overset{u}{\multimap} q$, $p \in H^2(L)$, $q \in H^2(M)$, la relation « il existe des représentants P et Q de p et q et un u-morphisme de gerbes $P \to Q$ ». Si u ett *surjectif* ou si M est *abélien*, cette relation définit une *application* $u^{(2)} : H^2(L) \to H^2(M)$ qui vérifie $u^{(2)}(H^2(L)') \subset H^2(M)'$.

Soient $m : Z \to M$ et $n : Z \to N$ des morphismes extérieurs *centraux*. On note $s : M \times N \to M \overset{Z}{\vee} N$ le morphisme structural ([1]). Le composé

$$(\bigstar) \qquad H^2(M) \times H^2(N) \to H^2(M \times N) \overset{s^{(2)}}{\to} H^2(M \overset{Z}{\vee} N)$$

définit un accouplement qui possède les propriétés suivantes :

Théorème. — (i) *Si* $M = N = Z$ *et si* $m = n = id_Z$, Z *est abélien et* $(\bigstar)$ *fait de* $H^2(Z)$ *un groupe abélien dont l'élément neutre est la classe unité.* (ii) *Si* $Z = N$ *est le centre de* M *et si* $n = id_Z$, $H^2(M)$ *est vide ou bien* $(\bigstar)$ *en fait un ensemble principal homogène sous* $H^2(Z)$.

La preuve utilise les gerbes $Hom_M(P, Q)$. Si $H^2(M) \neq \emptyset$ on dit que M est *réalisable*; cela est si M est représentable, la réciproque est fausse.

2. Le cobord.

Lemme. — *Soit* $n : P \to Q$ *un morphisme de gerbes lié à un morphisme extérieur surjectif* $v : M \to N$. *Soit* $q \in Ob(Q_e)$. *La* E*-catégorie fibrée* $K(q)$ *des* (p, a), *où* $p \in Ob(P_S)$, $a \in Isom_S(m(p), q^S)$ *et où* q^S *est une image inverse de* q *par* $S \to e$, *est une gerbe. Le morphisme* $r : K(q) \to P$, $r(p, a) = p$ *est lié à un morphisme extérieur injectif et normal* $\lambda_q : \Lambda_q \to M$ *dont* v *est le conoyau. Pour que* q *appartienne à l'image essentielle de* n, *il faut et il suffit que* $K(q)$ *soit triviale.*

Soit $1 \to A \overset{a}{\to} B \overset{b}{\to} C \to 1$ une suite exacte de faisceaux de groupes dont l'image dans *Lien* est notée $L \overset{u}{\to} M \overset{v}{\to} N$. Par extension du groupe structural de B à C, on a un morphisme entre les gerbes de torseurs $T(b) : T(B) \to T(C)$ qui est lié par v. Il induit sur les classes à e-isomor-

phisme près d'objets au-dessus de e l'habituel morphisme d'ensembles pointés $b^{(1)} : \mathrm{H}^1(\mathrm{B}) \to \mathrm{H}^1(\mathrm{C})$. Soit X un C-torseur et $x \in \mathrm{H}^1(\mathrm{C})$ sa classe. Le lemme fournit une gerbe $\mathrm{K}(\mathrm{X})$ dont le lien Λ_{X} est obtenu en « tordant » L au moyen de X via le morphisme évident $i : \mathrm{C} \to \mathit{Ext}(\mathrm{A}) = \mathit{Aut}(\mathrm{L})$. De plus, X *se relève si et seulement si la classe de* $\mathrm{K}(\mathrm{X})$ *dans* $\mathrm{H}^2(\Lambda_{\mathrm{X}})$ *est neutre.* En fait, le lemme fournit un élément d'un ensemble d'obstructions $\mathrm{O}(b)$ que voici. Soient d'abord I l'image de i, $L(\varphi)$ l'ensemble des (Λ, λ), où Λ est un lien et $\lambda : \Lambda \to \mathrm{M}$ un morphisme extérieur injectif et normal dont le conoyau est φ et, enfin, S la relation « il existe un isomorphisme $s : \Lambda \to \Lambda'$ tel que $\lambda' s = \lambda$ ». On a $L(\varphi)/S = \mathrm{H}^1(\mathrm{I})$. Considérons l'ensemble $\mathrm{Z}(b)$ des $(\mathrm{K}, \Lambda, \lambda)$, où K est une gerbe et où $(\Lambda, \lambda) \in L(\varphi)$. On pose $\mathrm{O}(b) = \mathrm{Z}(b)/\mathrm{S}$, où S est la relation « il existe un s-morphisme de gerbes $\mathrm{K} \to \mathrm{K}'$ avec $\lambda' s = \lambda$ ». Les classes neutres de $\mathrm{O}(b)$ sont celles des $(\mathrm{K}, \Lambda, \lambda)$ où K est triviale, la classe unité est celle de $(T(\mathrm{A}), \mathrm{L}, u)$. On notera que, hormis sa classe unité, $\mathrm{O}(b)$ ne dépend que de φ. Enfin, on peut calculer $\mathrm{O}(b)$, car les fibres de l'application $\pi : \mathrm{O}(b) \to \mathrm{H}^1(\mathrm{I})$ sont connues : si $c \in \mathrm{H}^1(\mathrm{I})$ et si L^c et I^c sont obtenus en « tordant » L et I par c, la fibre $\overset{-1}{\pi}(c)$ s'identifie à $\mathrm{H}^2(\mathrm{L}^c)/\mathrm{H}^0(\mathrm{I}^c)$, où $\mathrm{H}^0(\mathrm{I}^c) \subset \mathrm{Aut}(\mathrm{L}^c)$ opère par fonctorialité. *On a donc* $\mathrm{O}(b) = \mathrm{H}^2(\mathrm{A})$ *si* $\mathrm{I} = 0$, *par exemple si* A *est central.*

Le lemme définit alors un cobord $d : \mathrm{H}^1(\mathrm{C}) \to \mathrm{O}(b)$ qui vérifie $\pi d = i^{(1)}$. D'où une « suite exacte »

$$\mathrm{H}^1(\mathrm{B}) \xrightarrow{b^{(1)}} \mathrm{H}^1(\mathrm{C}) \xrightarrow{d} \mathrm{O}(b) \overset{\alpha}{-\!\!\circ} \mathrm{H}^2(\mathrm{B}) \xrightarrow{b^{(2)}} \mathrm{H}^2(\mathrm{C}),$$

où $b^{(2)}$ est l'application définie au début et où α est la *correspondance* définie par la relation « il existe un λ-morphisme $\mathrm{K} \to \mathrm{P}'$ », où $(\mathrm{K}, \Lambda, \lambda) \in \mathrm{Z}(b)$ et où P' est une M-gerbe.

Théorème. — (i) *Pour qu'un* $x \in \mathrm{H}^1(\mathrm{C})$ *appartienne à l'image de* $b^{(1)}$ *il faut et il suffit que* $d(x)$ *soit neutre.* (ii) *Pour que* $x \in \mathrm{O}(b)$ *appartienne à l'image de* d, *il faut et il suffit que* x *corresponde à la classe unité de* $\mathrm{H}^2(\mathrm{B})$. (iii) *Pour que* $b^{(2)}(x)$ *soit neutre,* $x \in \mathrm{H}^2(\mathrm{B})$, *il faut et il suffit que* x *corresponde à un* $y \in \mathrm{O}(b)$.

On a divers compléments, notamment une description de l'image inverse par d d'un $x \in \mathrm{O}(b)$ faisant intervenir le centralisateur de a. Si A est abélien, $\mathrm{H}^2(\mathrm{A})$ est le second dérivé droit du foncteur section H^0. Nos constructions sont fonctorielles par rapport au site E (« applications continues ») et l'on a un analogue de la suite exacte des termes de bas degré de la suite spectrale de Leray. De même pour les rapports entre la cohomologie d'une famille couvrante et celle « de l'espace ».

Remarque. — Soient L un lien, Z son centre et $\mathit{Int}(\mathrm{L}) = \mathrm{L}/\mathrm{Z}$. La gerbe des représentants de L est liée par $\mathit{Int}(\mathrm{L})$ qui est donc toujours *réalisable.* De plus, on a les équivalences :

$$\text{L représentable} \iff \mathrm{H}^2(\mathrm{L})' \neq \emptyset \iff c \in \mathrm{H}^2(\mathit{Int}(\mathrm{L}))'.$$

On peut prouver qu'il existe $r \in H^3(Z)$ dont la nullité est nécessaire et suffisante pour que L soit *réalisable*, i. e. $H^2(L) \neq \emptyset$.

Applications. — Nous avons obtenu un critère de trivialité pour un espace homogène non principal et la généralisation à un topos quelconque des résultats d'Eilenberg et Mac Lane sur les extensions de groupes, lesquels furent d'ailleurs une de nos sources d'inspiration. Par ailleurs, notre formalisme est, dans une certaine mesure, accessible au calcul. Ainsi, en liaison avec les conjectures I et II de Serre ([2]) prouvées depuis par Springer, Grothendieck a démontré ce qui suit.

Théorème. — *Soit k un corps parfait de dimension cohomologique* ≤ 1. *Sur le site galoisien de k tout lien* L *localement représentable par un groupe algébrique linéaire vérifie* $H^2(L) = H^2(L)' = \{e\}$ *et, en particulier, est représentable.*

On notera que l'hypothèse signifie essentiellement que le théorème est vrai pour L abélien.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) J. Giraud, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2392.

([2]) J.-P. Serre, *Cohomologie galoisienne*, Cours au Collège de France, 1963, multigraphié, p. III-14.

(34, *avenue Saint-Laurent, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Le d_2 de la suite spectrale en cohomologie des groupes.* Note (*) de M. **Michel André** (1), présentée par M. Jean Leray.

Calcul de la différentielle d_2 de la suite spectrale de Hochschild-Lyndon-Serre :

$$H^p(G/K, H^q(K, M)) \underset{p}{\Rightarrow} H^n(G, M)$$

lorsque K est abélien et que M est un G/K-module.

Introduction. — Considérons une extension de groupes

$$o \to K \to G \to S \to 1,$$

où K est abélien. Il lui correspond une structure de S-module à gauche pour K et un élément du groupe abélien $H^2(S, K)$, qui la déterminent entièrement. Soit M un S-module à gauche. De l'épimorphisme de G sur S découle pour M une structure de G-module à gauche. Considérons maintenant la suite spectrale classique débutant par

$$E_2^{p,q} = H^p(S, H^q(K, M))$$

et aboutissant à $H^n(G, M)$. Cette suite spectrale ne dépend donc que des S-modules K et M et de l'élément de $H^2(S, K)$. Fixons dorénavant les deux modules, seul l'élément $\rho \in H^2(S, K)$ reste libre. On remarque alors que $E_2^{p,q}$ est indépendant de ρ et l'on va étudier la différentielle

$$d_2^\rho : \ E_2^{p,q} \to E_2^{p+2,q-1}$$

en posant $d_2^\rho = d_2 + \Delta(\rho)$, où d_2 est la différentielle dans le cas de l'extension semi-directe : $\Delta(o) = o$.

Pour calculer d_2, ou d'une manière générale, la suite spectrale du cas semi-direct on peut utiliser le double complexe des cochaînes non-homogènes $C^*(S, C^*(K, M))$, où $C^q(K, M)$ est le S-module à gauche des q-cochaînes de K dans le K-module trivial M. Le groupe S y opère selon la formule suivante :

$$(sf)(k_1, \ldots, k_q) = s[f(s^{-1}k_1, \ldots, s^{-1}k_q)].$$

En passant à la cohomologie, on trouve pour $H^q(K, M)$ la structure de S-module à gauche apparaissant dans le terme E_2 de la suite spectrale. Dans le cas général, par comparaison avec cette suite spectrale, on trouve le terme de correction $\Delta(\rho)$: voir le théorème ci-dessous (sans démonstration), où le cup-produit intervient. Sous certaines hypothèses (essentiellement si M est un anneau), Δ a déjà été étudié (2).

Résultat. — Le groupe K étant abélien, on peut définir un homomorphisme de groupes (de degré -1, Pontrjagin)

$$\omega : \quad K \otimes_Z H^*(K, M) \to H^*(K, M)$$

et cela en faisant correspondre à l'élément k du groupe K et à la q-cochaîne f de K à valeurs dans M, la $(q-1)$-cochaîne $k.f$ suivante :

$$(k.f)(k_1, \ldots, k_{q-1}) = \sum_{1 \leq i \leq q} (-)^i f(k_1, \ldots, k_{i-1}, k, k_i, \ldots, k_{q-1}).$$

On peut vérifier en outre que ω est un S-homomorphisme :

$$s[\omega(a \otimes b)] = \omega(sa \otimes sb).$$

On peut donc considérer le cup-produit suivant :

$$H^r(S, K) \otimes_Z H^p(S, H^q(K, M)) \to H^{p+r}(S, K \otimes_Z H^q(K, M)) \to H^{p+r}(S, H^{q-1}(K, M)),$$

le deuxième homorphisme découlant de ω et le premier apparaissant dans [(3), p. 221] ou encore [(4), p. 4-6].

THÉORÈME. — *L'application* Δ (*p et q étant quelconques*) :

$$H^2(S, K) \to \mathrm{Hom}[H^p(S, H^q(K, M)), H^{p+2}(S, H^{q-1}(K, M))]$$

est un homomorphisme; celui-ci correspond au cup-produit décrit ci-dessus avec $r = 2$.

Pour les algèbres de Lie, on a un théorème analogue dans la situation correspondante.

Cas de l'homologie. — On peut étudier de la même manière la suite spectrale

$$H_p(S, H_q(K, M)) \underset{p}{\Rightarrow} H_n(G, M)),$$

où M est un S-module à droite, K restant un S-module à gauche. A nouveau, on pose : $d_2^\rho = d_2 + \Delta(\rho)$. Le groupe $H_q(K, M)$ a une structure naturelle de S-module à droite. En outre, on peut définir un homomorphisme de groupes (de degré $+1$: *voir* (4), p. 4-7)

$$\omega : \quad H_*(K, M) \otimes_Z K \to H_*(K, M)$$

et vérifier qu'il s'agit d'un S-homomorphisme :

$$[\omega(a \otimes b)]s = \omega(as \otimes s^{-1}b).$$

On peut donc considérer le cap-produit suivant :

$$H_p(S, H_q(K, M)) \otimes_Z H^r(S, K) \to H_{p-r}(S, H_q(K, M) \otimes_Z K) \to H_{p-r}(S, H_{q+1}(K, M)),$$

le deuxième homomorphisme découlant de ω et le premier apparaissant dans [(3), p. 225 (8 a)].

THÉORÈME. — *L'application* Δ (*p et q étant quelconques*)

$$H^2(S, K) \to \mathrm{Hom}[H_p(S, H_q(K, M)), H_{p-2}(S, H_{q+1}(K, M))]$$

est un homomorphisme; celui-ci correspond au cap-produit décrit ci-dessus avec $r = 2$.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) U. S. National Science Foundation GP-3 685.

(2) L. S. CHARLAP et A. T. VASQUEZ, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 69, 1963, p. 815-817.

(3) H. CARTAN et S. EILENBERG, *Homological Algebra*, Princeton, 1956.

(4) H. CARTAN, *Séminaire E. N. S.*, 1950-1951.

(*White Hall, Cornell University, Ithaca, N. Y.*)

TOPOLOGIE GÉNÉRALE. — *Paracompacité dans les espaces uniformes : applications.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Ferrier**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étudie une notion voisine de la paracompacité mais définie en termes de structures uniformes, puis utilise les résultats pour prouver la paracompacité de certaines limites inductives. On s'intéresse ensuite à certaines relations d'équivalence privilégiées dans la catégorie des espaces uniformes, pour lesquelles restent valables certains résultats connus dans le cas des groupes.

1. Dans tout ce qui suit, on dira qu'une famille $(X_\alpha)_{\alpha\in\Lambda}$ de parties d'un espace uniforme X est uniformément discrète si le morphisme canonique de la somme $\sum_{\alpha\in\Lambda} X_\alpha$ dans X est un monomorphisme strict.

Définition 1. — On dit qu'un espace uniforme X est de caractère paracompact si, pour tout recouvrement ouvert $\mathfrak{U}$ de X, il existe une suite $(\mathfrak{H}_n)_{n\in\mathbf{N}}$ de familles uniformément discrètes plus fines que $\mathfrak{U}$, telle que la réunion des ensembles des $\mathfrak{H}_n$ soit tout X.

Tout espace uniforme métrisable est de caractère paracompact. Tout espace uniforme de caractère paracompact a une topologie paracompacte dès qu'il est séparé et la réciproque est vraie pour les espaces ayant une structure universelle ([1]). Convenons de dire qu'un espace uniforme est complètement paracompact si tous ses sous-espaces sont de caractère paracompact. Dans ce cas :

Proposition 1. — *La complète paracompacité est stable dans la catégorie des espaces uniformes par sous-espaces, réunions dénombrables et limites projectives de suites.*

Corollaire 1. — *Soit $\mathcal{C}$ une sous-catégorie pleine de la catégorie des espaces uniformes qui soit stable par produits finis et dont les objets soient tous complètement paracompacts. Dans ces conditions, tous les objets de la plus petite sous-catégorie pleine contenant $\mathcal{C}$ qui soit stable par réunions dénombrables et structures initiales pour une famille dénombrable d'applications, sont complètement paracompacts et, en particulier, ont une topologie paracompacte.*

On peut choisir en particulier pour $\mathcal{C}$ la sous-catégorie des espaces métrisables. Comme les opérations envisagées contiennent les limites inductives strictes de suites, on en déduit, par exemple, la paracompacité des espaces $\mathcal{LF}$-stricts ([2]).

Corollaire 2. — *Soit $(X_n)_{n\in\mathbf{N}}$ un système inductif d'espaces topologiques paracompacts tel que les morphismes $X_n \to X_{n+1}$ soient des monomorphismes stricts fermés; alors la limite inductive X est paracompacte.*

On voit successivement que X est de Fréchet (les points sont fermés), collectivement normal, puis paracompact. Pour le second point, on utilise le fait que pour un espace de Fréchet X, la collective normalité est équi-

valente à la propriété suivante, où φ désigne le foncteur qui, à un espace topologique, associe sa structure uniforme universelle : pour tout monomorphisme strict fermé $Y \to X$, le morphisme $^{\varphi}Y \to {}^{\varphi}X$ qui s'en déduit est un monomorphisme strict. Tout résulte alors formellement du :

Lemme. — *Soient* $(X_n)_{n\in N}$ *et* $(Y_n)_{n\in N}$ *deux systèmes inductifs stricts d'espaces uniformes. On se donne un système de monomorphismes stricts* $X_n \to Y_n$ *tel que les carrés* $\begin{matrix} X_n \to X_{n+1} \\ \downarrow \quad \downarrow \\ Y_n \to Y_{n+1} \end{matrix}$ *soient cartésiens. Dans ces conditions le morphisme canonique* $\varinjlim X_n \to \varinjlim Y_n$ *est un monomorphisme strict.*

La preuve du lemme s'appuie sur la postexactitude du foncteur qui, à un espace uniforme X, associe l'ensemble bornologique ([3]) limite inductive des ensembles uniformément équicontinus et bornés de fonctions numériques sur X.

Il faut remarquer qu'on aurait eu les mêmes résultats si l'on avait imposé le caractère paracompact non pas à l'espace uniforme X, mais à l'espace localisé $^{\lambda}X$ associé ([4]).

2. On sait que la catégorie des espaces uniformes possède des limites inductives quelconques, donc des quotients, mais le foncteur topologie sous-jacente ne commute même pas à ces derniers.

Définition 2. — Soit $f : X \to Y$ un épimorphisme d'espaces uniformes; on dit que f est uniformément ouvert si, pour tout entourage V de X, il existe un entourage W de Y tel que, pour tout $x \in X$, on ait : $f(V(x)) \supset W(f(x))$.

Cette situation se rencontre toujours dans le cas des groupes topologiques; de la même façon que pour les groupes, si X est métrisable complet, Y l'est aussi dès qu'il est séparé. Il est immédiat qu'un épimorphisme uniformément ouvert est strict et ouvert; on dira qu'une relation d'équivalence R dans un espace uniforme X est uniformément ouverte si le morphisme canonique $X \to X/R$ l'est; il revient au même de dire que la structure de X peut être définie par des écarts d tels que, pour tout $x \in X$ et tout $y \in X$, on ait : $d(x, \dot{y}) = d(\dot{x}, \dot{y})$. Un cas plus général qui se ramène) tout de suite au précédent est celui où il existe une partie A de X telle que le morphisme $A \to Y$ soit un épimorphisme uniformément ouvert; on dira alors que f est ajusté. On dira de même qu'une relation d'équivalence R dans X est ajustée si l'épimorphisme $X \to X/R$ l'est.

Proposition 2. — *Soient* X *un espace uniforme et* R *une relation d'équivalence dans* X *telle que pour toute partie* A *de* X *rencontrant toutes les classes et tout entourage* V, *l'image dans* X/R *de la famille* $(V(x))_{x\in A}$ *soit un recouvrement uniforme de* X/R. *Dans ces conditions, si en outre,* X/R *est local* ([4]), *pour tout écart uniformément continu dans* X *tel que les classes suivant* R *soient complètes, il en existe un plus fin tel que la relation* R *soit ajustée.*

COROLLAIRE 1. — *Les hypothèses étant celles de la proposition, si* X *est localisé d'un espace métrique complet,* X/R, *dès qu'il est séparé, possède la même propriété.*

COROLLAIRE 2 (G. Choquet). — *Soient* X *un espace métrique complet et* R *une relation d'équivalence ouverte dans* X *telle que le quotient topologique soit paracompact, le quotient est alors homéomorphe à un espace métrique complet.*

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) N. BOURBAKI, *Topologie générale*, chap. 9, 2e édition, Hermann, Paris, 1958 (Act. scient. et ind., 1045).

(2) A. GROTHENDIECK, *Espaces vectoriels topologiques*, Sao Paulo, Sociedade de Matematica de Sao Paulo, 1958.

(3) *Séminaire « Banach »*, chap. I, École Normale Supérieure, 1963 (non publié).

(4) S. GINSBURG et J. R. ISBELL, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 93, 1959, p. 145-168.

(16, *square de Port-Royal, Paris,* 13e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *A propos d'un problème de M. J. E. Littlewood.* Note (*) de M. **Saburô Uchiyama**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Quelques résultats particuliers pour un problème posé par M. J. E. Littlewood à propos des sommes de fonctions exponentielles complexes.

Soit $M = (m_k : k = 1, 2, \ldots)$ une suite croissante de nombres entiers positifs. Posons pour $n \geq 1$

$$I_n(M) = \int_0^1 \left| \sum_{k=1}^{n} e(m_k x) \right| dx,$$

où l'on abrège $e(x) = e^{2\pi i x}$. Il est facile de voir que

$$I_1(M) = 1, \qquad I_2(M) = \frac{4}{\pi}, \qquad I_n(M) \leq \sqrt{n} \qquad (n \geq 1),$$

pour telles suites arbitraires M. En outre, on a $I_n(M) = I_n(M')$ $(n = 1, 2, \ldots)$, si $M = (m_k)$, $M' = (m'_k)$ et $am_k + bm'_k + c = 0$ $(k = 1, 2, \ldots)$ pour quelques nombres entiers a, b, c $(ab \neq 0)$.

Si $M = M_0 = (k)$ est la suite de tous nombres naturels, on trouve sans peine que

$$I_{2n+1}(M) = \frac{1}{2n+1} + \frac{2}{\pi} \sum_{l=1}^{n} \frac{1}{j} \operatorname{tg} \frac{j\pi}{2n+1} \qquad (n \geq 0),$$

$$I_{2n}(M) = \frac{4}{\pi} \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{2j-1} \operatorname{tg} \frac{(2j-1)\pi}{4n} \qquad (n \geq 1).$$

On a aussi $I_n(M) \sim C \log n \, (n \to \infty)$, si $M = M_0$ (¹).

Or, le problème de M. J. E. Littlewood est de démontrer qu'on ait

$$I_n(M) > C \log n \qquad (n \geq 1)$$

quelle que soit la suite M de nombres entiers positifs. Ce problème étant très difficile à traiter, nous ne connaissons aucun résultat général que le théorème dû à MM. P. J. Cohen et H. Davenport [(²), (³)] qui s'énonce : On a

$$I_n(M) > C \left(\frac{\log n}{\log \log n} \right)^{\frac{1}{4}} \qquad (n \geq 3)$$

quelle que soit la suite M.

D'autre part, M. R. Salem (⁴) a montré qu'on a

$$\limsup_{n \to \infty} \frac{I_n(M)}{\sqrt{\log n}} > 0$$

pour $M = (m_k)$ telle que $\log m_k = O(\log k)$ $(k \to \infty)$.

Nous nous proposons dans cette Note de présenter quelques résultats au problème de M. Littlewood, en donnant l'évaluation de $I_n(M)$ pour des diverses suites particulières M.

0. Désignons par $A(n)=A_M(n)$ le nombre des solutions de l'équation

$$m_i+m_j=m_k+m_l \qquad (1\leqq i, j, k, l\leqq n).$$

Alors, on a

$$I_n(M)\geqq\sqrt{\frac{n^3}{A(n)}} \qquad (n\geqq 1).$$

En effet, en utilisant l'inégalité de O. Hölder, on trouve

$$n=\int_0^1\left|\sum_1^n e(m_k x)\right|^2 dx$$
$$\leqq\left(\int_0^1\left|\sum_1^n e(m_k x)\right| dx\right)^{\frac{2}{3}}\left(\int_0^1\left|\sum_1^n e(m_k x)\right|^4 dx\right)^{\frac{1}{3}}$$
$$=(I_n(M))^{\frac{2}{3}}(A(n))^{\frac{1}{3}},$$

ce qui entraîne le résultat énoncé au-dessus.

Évidemment, on a toujours $2n^2-n\leqq A(n)\leqq n^3$.

1. Pour *presque toute* suite M de nombres entiers positifs on a

$$I_n(M)>C\sqrt{n} \qquad (n\geqq 1).$$

Pour le sens explicite de la phrase « presque toute » nous nous référons aux Mémoires [(5), (6)] dans lesquels il a été établi que le nombre $f(m)$ de représentations d'un entier m sous la forme $m=m_i+m_j\,(i\leqq j)$ est uniformément borné pour presque toute suite $M=(m_k)$. Il s'ensuit que

$$A(n)\leqq 4\sum_{1\leqq k\leqq l\leqq n} f^2(m_k+m_l)<Cn^2$$

pour chacune de telles M, d'où l'on obtient selon 0, la proposition 1.

2. Soit $M=(m_k)$. Supposons qu'il existe deux fonctions $g(n)\geqq 1$ et $h(n)>0$ telles que l'inégalité

$$\frac{m_{j+1}}{m_j}\geqq 1+\frac{h(n)}{n} \qquad (n>1)$$

est remplie pour tous $j\,(1\leqq j\leqq n-1)$, excepté au plus $g(n)$ en nombre. On a alors

$$I_n(M)>C\min\left(\sqrt{\frac{n}{g(n)}},\sqrt{h(n)}\right) \qquad (n>1).$$

Nous désignons par $B(n)$ le nombre des solutions de l'équation $m_i+m_j=m_k+m_l\,(1\leqq i<k\leqq l<j\leqq n)$: il est clair que

$$A(n)\leqq 8B(n)+Cn^2.$$

En posant $g=[g(n)]$, on voit que

$$m_j < m_i + m_j = m_k + m_l \leqq 2m_l,$$

$$m_j = \frac{m_j}{m_{j-1}} \cdots \frac{m_{l+1}}{m_l} m_l \geqq \left(1+\frac{h(n)}{n}\right)^{j-l-g} m_l,$$

d'où

$$\left(1+\frac{h(n)}{n}\right)^{j-l-g} < 2,$$

$$-l-g < j \frac{\log 2}{\log\left(1+\frac{h(n)}{n}\right)} < C\frac{n}{h(n)}.$$

Il en résulte que, les deux indices k et l étant fixes, le nombre des paires m_i, m_j qui peuvent satisfaire à la condition $m_i+m_j=m_k+m_l$ $(1\leqq i<k\leqq l<j\leqq n)$ soit inférieur à $g+Cn/h(n)$. Donc

$$B(n) \leqq \sum_{1\leqq k\leqq l\leqq n}\left(g+C\frac{n}{h(n)}\right) < Cn^2 g(n) + C\frac{n^3}{h(n)}$$

et, par suite,

$$A(n) < Cn^2 g(n) + C\frac{n^3}{h(n)}.$$

De là, on obtient l'assertion 2 comme précédemment.

3. Si $M=M'\cup M''$ est l'union des deux suites $M'=(2^k : k=1, 2, \ldots)$ et $M''=[2^p+6^{[\sqrt{p}]} : p=2, 3, 5, \ldots$ (les nombres premiers)], on a

$$I_n(M) > C\sqrt{\log n} \qquad (n>1).$$

C'est une application de la proposition 2 avec $g(n)=Cn/\log n$ et $h(n)=n$.

4. Soit $M=M^{(2)}=(k^2)$ la suite des nombres carrés. On a alors

$$I_n(M) > C\sqrt{\frac{n}{\log n}} \qquad (n>1).$$

Comme on sait bien, on a pour cette M, $A(n)<Cn^2\log n (n>1)$.

5. Soit $M=M^{(p)}=(k^2)$ la suite de $p^{\text{ièmes}}$ puissances des nombres entiers positifs, p étant un nombre premier impair. Alors

$$I_n(M) > C\sqrt{n} \qquad (n\geqq 1).$$

On a $A(n)<Cn^2$ pour cette M, d'après un résultat de M. Ch. Hooley [7].

6. Si $M=M_0\setminus M^{(2)}$ est la suite des nombres de $M_0=(k)$ non appartenant à $M^{(2)}=(k^2)$, on a

$$I_n(M) > C\frac{\sqrt[4]{n}}{\sqrt{\log n}} \qquad (n>1).$$

C'est une simple conséquence de l'inégalité

$$I_n(M) \geqq I_s(M^{(2)}) - I_r(M_0),$$

où $n = r - s$, $s = [\sqrt{r}]$, puisque

$$I_s(M^{(2)}) > C\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{\log n}} \quad (n > 1) \qquad \text{et} \qquad I_r(M_0) \sim C \log n \quad (n > 1).$$

7. Si $M = M_0 \setminus M^{(p)}$ est la suite des nombres de $M_0 = (k)$ non appartenant à $M^{(p)} = (k^p)$, on a

$$C n^{\frac{1}{2p}} > I_n(M) > C n^{\frac{1}{2p}} \qquad (n \geqq 1),$$

pourvu que p soit un nombre premier impair.

Posons $n = r - s$, où $s = \left[r^{\frac{1}{p}}\right]$. Alors

$$I_n(M) \leqq I_s(M^{(p)}) + I_r(M_0),$$
$$I_n(M) \geqq I_s(M^{(p)}) - I_r(M_0);$$

on notera encore que

$$C n^{\frac{1}{2p}} > I_s(M^{(p)}) > C n^{\frac{1}{2p}} \quad (n \geqq 1), \qquad I_r(M_0) \sim C \log n \quad (n > 1).$$

8. Soit $M = (m_k)$ la suite de tous nombres premiers. On a alors

$$I_n(M) > C\sqrt{\log n} \qquad (n > 1).$$

Pour obtenir ce résultat, il suffira de noter que [8]

$$A(n) < C\frac{n^3}{\log n} \qquad (n > 1).$$

Il semble que le vrai ordre de magnitude de $I_n(M)$ pour cette suite M puisse être au moins égal à $\log n \log\log n$.

(*) Séance du 1er mars 1965.
(1) Ici et dans ce qui suit nous désignons par C un nombre positif indépendant de n.
(2) P. J. Cohen, *Amer. J. Math.*, 82, 1960, p. 191.
(3) H. Davenport, *Mathematika*, 7, 1960, p. 93.
(4) R. Salem, *Amer. J. Math.*, 77, 1955, p. 535.
(5) P. Erdös, *Colloque sur la théorie des nombres*, Bruxelles, 19, 20 et 21 décembre 1955; Liège et Paris, 1956, p. 127.
(6) P. Erdös et A. Rényi, *Acta Arith.*, 6, 1960, p. 83 : en particulier, théorème 8.
(7) Ch. Hooley, *Math. Z.*, 82, 1963, p. 259; 84, 1964, p. 126.
(8) K. Prachar, *Primzahlverteilung*, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1957; chap. VI, Problème 2.

(Institut Mathématique, Université de Hokkaidô, Sapporo, Japon.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une propriété simple des espaces de moyenne.* Note (*) de M. PAUL KRÉE, présentée par M. Jean Leray.

(A_j) avec $j = 0$ et 1 étant un couple d'interpolation d'espaces de Banach (réels ou complexes), et a un vecteur quelconque de $A_0 + A_1$, on décrit le lieu des points de coordonnées $(1/p, \theta)$ tels que a appartienne à l'espace de moyenne $(A_0 A_1)_{\theta p}$. Ceci résulte de (¹) et des remarques ci-après. On donne ensuite quelques applications.

1. *Remarques relatives à certains espaces* L^p *avec poids.* — (Q) désigne un quart de plan réel rapporté à deux demi-droites perpendiculaires $o(1/p)$, $o\theta$: (Q) est le lieu des points m dont les coordonnées cartésiennes $1/p$ et θ sont positives (ou nulles).

Ω désigne le groupe multiplicatif $R^+ =]0, +\infty[$ muni de sa mesure de Haar dt/t. Sur Ω on considère le poids $\varpi(t) = 1/t$. Pour toute $f : \Omega \to R^+$ (sous entendu : mesurable pour la mesure dt/t) telle que la fonction $t^{-\theta} f(t)$ soit de puissance p^e sommable relativement à dt/t, on pose

$$(|f|_{p,\theta})^p = |f|^p_{p,\theta} = \int_0^\infty (f(t)\, t^{-\theta})^p \frac{dt}{t}$$

et l'on dira que $t^{-\theta} f$ appartient à l'espace de Lebesgue L^p_*. On peut alors énoncer la

PROPOSITION 1. — *Soit* f *une fonction croissante* : $R^+ \to R^+$. *Alors le lieu* D_f *des points* $m(1/p, \theta)$ *de* (Q) *tels que* $t^{-\theta} f(t)$ *soit dans* L^p_* *est la réunion :*

— *d'une bande horizontale où* $\theta_0 < \theta < \theta_1$;

— *de deux segments horizontaux bordant cette bande tels qu'on ait sur chacun d'eux :*

$$0 \leq \frac{1}{p} < \frac{1}{p_j} \left(\text{ou } 0 \leq \frac{1}{p} \leq \frac{1}{p_j}\right) \qquad \textit{et} \qquad \theta = \theta_j \quad (\text{avec } j = 0 \text{ ou } 1)$$

(*où les paramètres* $\theta_j \in]0, +\infty[$, $1/p_j \in R$ *dépendent de* f).

On notera qu'il n'est pas précisé que $\theta_0 < \theta_1$, et $p_j \geq 0$; donc il se peut que la bande où l'un des segments que décrit l'énoncé ci-avant soit vide.

Le principe de la démonstration est le suivant.

— La remarque 1, ramène l'étude de D_f à celle de l'intersection de D_f avec la bande (B) de (Q) où l'on a $0 \leq 1/p \leq 1$ (ce qui permet d'utiliser les inégalités habituelles, c'est-à-dire celles où l'on suppose $p \geq 1$).

— La remarque 2 affirme que D_f est convexe.

— La remarque 3 prouve que D_f est stable par les translations à gauche.

— Posons alors $\Omega_j =]0, 1[$ et $\Omega_0 =]1, +\infty[$; notons f_j la restriction de f à Ω_j.

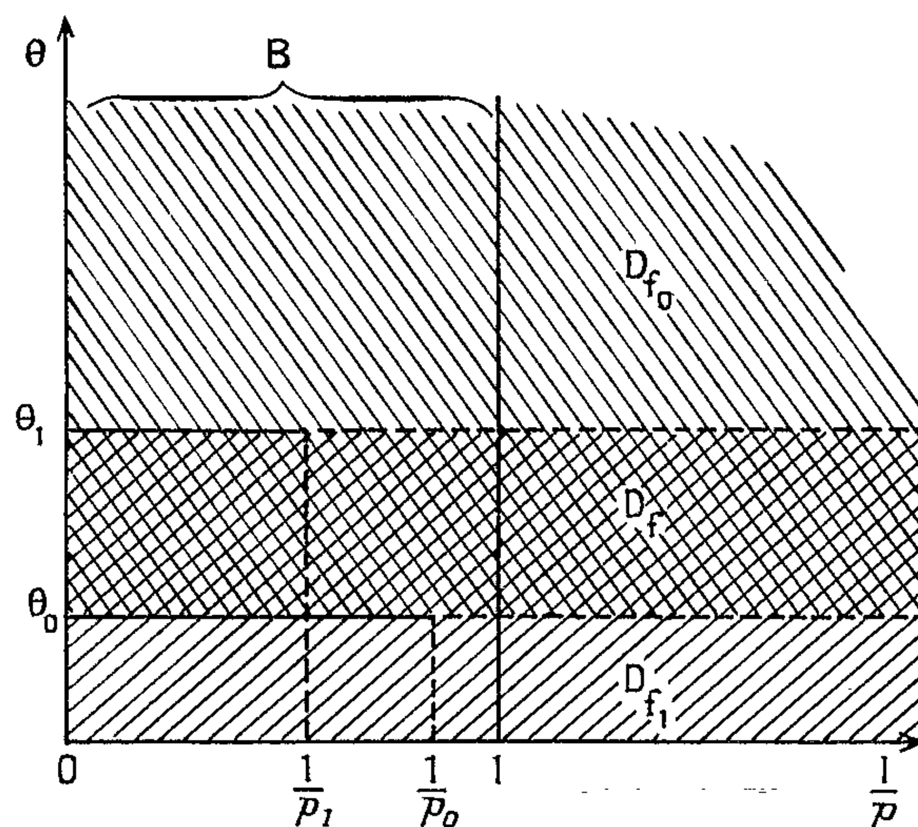
La relation

$$|f|^p_{p,\theta} = |f_0|^p_{p,\theta} + |f_1|^p_{p,\theta} \qquad \text{entraîne} \quad D_f = D_{f_0} \cap D_{f_1}.$$

Et alors pour prouver la proposition 1, il suffit de montrer que D_{f_0} est la réunion d'un quart de plan $\theta > \theta_0$ et d'un segment (où $\theta = \theta_0$ et $0 \leq 1/p \leq 1/p_0$) porté par son bord : c'est ce qu'entraîne la remarque 4. (Pour étudier D_{f_1}, il suffit de faire le changement de variable $t \to 1/t$.)

Remarque 1. — Si l'on remplace f par $g = f^\beta$ ($\beta > 0$), alors D_f subit une homothétie de rapport β, soit $D_{f^\beta} = \beta D_f$.

Remarque 2. — Pour toute $f : \Omega \to R^+$, D_f est convexe.



En effet : soient deux points $m_j(1/p_j\,\theta_j)$ dans D_f. D'après la remarque 1, on peut supposer $m_j \in (D_f) \cap (B)$. On paramètre alors le segment $m_0 m_1$,

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{p_\lambda} &= \frac{1-\lambda}{p_0} + \frac{\lambda}{p_1} \\ \theta_\lambda &= (1-\lambda)\theta_0 + \lambda\theta_1 \end{aligned}\right\} \text{ avec } \lambda \in [0, 1]$$

et il suffit d'appliquer l'inégalité de Hölder au deuxième membre de la relation

$$|f\varpi^{\theta_\lambda}|_{p_\lambda} = |(f\varpi^{\theta_0})^{1-\lambda}(f\varpi^{\theta_1})^\lambda|_{p_\lambda}.$$

Remarque 3. — Si $f(t) : R^+ \to R^+$ est une fonction croissante, si θ et $p \in]0, +\infty[$, posant

$$u(t) = t^{-\theta} f(t) \qquad \text{alors} \quad |u(.)|_{L^\infty} \leq \theta^{\frac{1}{p}} |u(.)|_{L^p_*}.$$

Car quels que soient t et $t' \in]0, +\infty[$ et tels que $f(t) > 0$, $t < t'$, on a

$$u(t') = t'^{-\theta} f(t') = \frac{f(t')}{f(t)} f(t) t^{-\theta} \left(\frac{t}{t'}\right)^\theta \geq u(t) \left(\frac{t}{t'}\right)^\theta,$$

d'où

$$|u(t)|^p_{L^p_*} = \int_0^\infty |u(t)|^p \frac{dt}{t} \geq \int_t^\infty u^p(t) \left(\frac{t}{t'}\right)^\theta \frac{dt'}{t'} = \frac{u^p(t)}{\theta}.$$

Remarque 4. — Quelle que soit $f_0 : [1, +\infty[\to R^+$, alors D_{f_0} est stable par toute translation dont la direction fait un angle orienté $\varphi \in]0, \pi/2]$ avec l'axe horizontal $0(1/p)$.

Preuve. — Utilisant les remarques 1 et 2, il suffit de prouver que si $m_0[(1/p_0)\theta_0]$ est dans D_{f_0} avec $0 \leqq 1/p_0 < 1$ et $\theta_0 \geqq 0$, il en est de même de $m(1, \theta_0 + \varepsilon)$, $\forall \varepsilon > 0$ (car il est clair que D_{f_0} est stable par des translations vers le haut). Or ceci résulte de l'inégalité de Hölder :

$$\int_1^\infty t^{-\theta-\varepsilon} f_0(t) \frac{dt}{t} \leqq \left(\int_1^\infty (t^{-\theta} f_0(t))^{p_0} \frac{dt}{t} \right)^{\frac{1}{p_0}} \left(\int_1^\infty \frac{dt}{t^{1+\varepsilon p'_0}} \right)^{\frac{1}{p'_0}}; \qquad \text{où } \frac{1}{p_0} + \frac{1}{p'_0} = 1.$$

2. *Application aux espaces de moyenne.* — Soit (A_j) ($j = 0$ et 1) un couple d'interpolation d'espaces de Banach A_0 et A_1. Pour tout $\theta \in]0, 1[$ et tout $p \in [1, +\infty]$ et conformément à ([7]), nous notons $(A_0 A_1)_{\theta p}$ l'espace de moyenne $S(p, -\theta, A_0; p, 1-\theta, A_1)$ de ([5]). J. Peetre prouve dans ([7]), que $(A_0 A_1)_{\theta p}$ est l'espace des $a \in A_0 + A_1$ tels que

$$t^{-\theta} K(t, a) \quad \text{dans } L^p_*,$$

avec

$$K(t, a) = \inf |a_0| + t |a_1|, \qquad \text{pour les } a_j \in A_j \text{ tels que } \quad a = a_0 + a_1.$$

Comme c'est une fonction croissante de t, on a la

Proposition 2. — *Soit* (A_j) *un couple d'interpolation d'espaces de Banach. Alors pour tout* a *de* $A_0 + A_1$, *le lieu des points* $(1/p, \theta)$ *avec* $0 \leqq 1/p \leqq 1$ et $0 < \theta < 1$ *tels que* $a \in (A_0, A_1)_{\theta p}$ *est la réunion :*

— *d'un rectangle où* $\theta_0 < \theta \leqq \theta_1$; $0 \leqq 1/p \leqq 1$;

— *de deux segments horizontaux bordant ce rectangle où l'on a sur chacun d'eux :*

$$0 \leqq \frac{1}{p} < \frac{1}{p_j} \quad \left(\text{ou } 0 \leqq \frac{1}{p} \leqq \frac{1}{p_j} \right) \qquad \text{et} \qquad \theta = \theta_j \quad (\text{avec } j = 0 \text{ et } 1)$$

(*où les paramètres* $\theta_j \in [0, +\infty]$ $p_j \in \mathbf{R}$ *dépendent de* a).

Cette proposition a trois types d'application :

Type 1 : *Cas particuliers de la proposition* 2 (où l'on sait expliciter les espaces de moyenne). Par exemple il est prouvé dans ([2]) ou ([5]) et ([6]), que pour tout espace mesuré Ω', on a

$$(L^1 L^\infty)_{\theta p} = \Lambda_{\frac{1}{1-\theta} p},$$

où Λ_{qp} désigne l'espace de Lorentz défini dans ([1]) par exemple. L'ensemble des points $(1/q, 1/p)$ tels qu'une f donnée : $\Omega' \to R^+$ appartienne à Λ_{qp} forme un rectangle.

On a un autre exemple en considérant les espaces de Besov à trois paramètres B^s_{Ep} de ([3]).

TYPE 2 : *Théorèmes de plongement du genre.* — Étant donné un couple d'interpolation (A_j) et quatre nombres $\theta_j p_j$ tels que $0 < \theta_0 < \theta_1 < 1$ et $1 \leq p_j \leq \infty$. Alors, pour tout couple $(1/p, \theta)$ tel que $\theta_0 < \theta < \theta_1$ et $1 \leq p \leq \infty$, on a un plongement continu

$$(A_0 A_1)_{\theta_0 p_0} \cap (A_0 A_1)_{\theta_1 p_1} \rightarrow (A_0 A_1)_{\theta p}$$

[pour $1/p \leq [(1-\theta)/p_0] + (\theta/p_1)$, cela résultait déjà de ([5])].

TYPE 3 : *Condition nécessaire pour qu'on ait une relation du type* $(A_0 A_1)_{\theta p} = B_{\theta p}$. — Soit une famille $(B_{\theta p})$ à deux paramètres θ et p, d'espaces de Banach $B_{\theta p}$ continûment plongés dans un même espace topologique localement convexe séparé $\mathcal{A}$. A tout a de $\mathcal{A}$, on peut associer le lieu Δ_a des points $m(1/p, \theta)$ avec $\theta \in]0, 1[$ $p \in [1, +\infty]$ tels que a appartienne à l'espace $B_{\theta p}$. Alors pour qu'il existe un couple d'interpolation $(A_j) \rightarrow \mathcal{A}$ tel que pour tout couple θ, $1/p$ l'espace $B_{\theta p}$ coïncide avec l'espace de moyenne $(A_0 A_1)_{\theta p}$ il est nécessaire que pour tout a de $\mathcal{A}$ l'intérieur du domaine Δ_a soit rectangle.

Ceci joint à ([4]), prouve qu'en général, étant donné un espace mesuré $(\Omega \mathcal{B} \mu)$, avec un poids ϖ (fonction μ mesurable, ≥ 0, définie sur Ω); $\mathcal{M}$ désignant l'espace des fonctions mesurables définies sur Ω, il n'existe pas de couple d'interpolation (A_j) tel que la famille $B_{\theta p}$ des espaces de fonctions $f : \Omega \rightarrow R$ ou C telles que $\varpi^\theta f$ soit de puissance p^e sommable, soit la famille des espaces de moyenne $(A_0 A_1)_{\theta p}$.

(*) Séance du 22 février 1965.
([1]) A. P. CALDERON, *Stud. Math.*, 24, fasc. 2, 1964, p. 113-190.
([2]) A. P. CALDERON, *Théorème de Marcinkiewicz*, Conférence orale à Paris, 1962.
([3]) P. GRISVARD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 27.
([4]) P. KRÉE, *Remarques relatives...* (à paraître dans *Annales de l'Institut Fourier*).
([5]) J.-L. LIONS et J. PEETRE, *Sur une classe...* (*Publication I. H. E. S.*, Paris, 1964, n° 19).
([6]) J. PEETRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1424.
([7]) J. PEETRE, *Ric. di Math.*, 12, fasc. 2, 1963, p. 248-261.

(*Institut Henri Poincaré, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Capacité et balayage pour ensembles décroissants.* Note (*) de M. **Marcel Brelot**, présentée par M. Paul Montel.

En théorie classique du potentiel, la capacité (extérieure) greenienne d'un ensemble e_n finement fermé décroissant sur un compact tend vers celle de l'intersection. Résultat analogue pour le balayage et extensions diverses, en particulier à des théories axiomatiques.

1. Cas classique. — On se place dans un espace de Green Ω. Pour un ensemble e, on notera $\bar{\bar{e}}$ l'adhérence fine et $\mathcal{B}_e$ la base (ensemble des points où e n'est pas effilé) qui ne diffère de $\bar{\bar{e}}$ que d'un ensemble polaire. On sait que la capacité extérieure greenienne $\mathcal{C}(e)$ et toute balayée $\hat{R}_V^e$ sont les mêmes pour e, $\bar{\bar{e}}$ ou $\mathcal{B}_e$.

a. Soit e_n décroissant sur un compact $K \subset \Omega$. Si e_n est finement fermé, $\mathcal{C}(e_n) \to \mathcal{C}(\cap e_n)$. Car on peut ôter de e_n l'intersection α avec un ouvert contenant les points d'effilement dans Ω, de telle sorte que α soit de capacité arbitrairement petite [d'après un théorème de Choquet ([1])], d'où un compact, et l'on peut faire en sorte que ce dernier soit décroissant.

M. Fuglede m'a fait remarquer que le même passage à la limite a lieu pour des e_n « quasi-fermés » (d'ailleurs dans des conditions axiomatiques très générales pour des potentiels à noyau). Il s'agit du même résultat puisqu'il est connu que les ensembles quasi-fermés sont identiques aux finement fermés, à des ensembles polaires près.

Noter que si e_n est quelconque dans K, $\mathcal{C}(e_n) \to \mathcal{C}(\cap \bar{\bar{e}}_n) = \mathcal{C}(\cap \mathcal{B}_{e_n})$, cela s'étend à d'autres « capacités généralisées » comme $\int \hat{R}_{V_0}^{e} d\rho_{x_0}^{\omega_0}$, où V_0 est surharmonique > 0 finie continue, x_0 un point d'un domaine ω_0 relativement compact dans Ω et $d\rho_{x_0}^{\omega_0}$ la mesure harmonique en x_0.

Il suffit d'adapter le théorème de Choquet à ces capacités.

b. Si e_n n'est plus nécessairement sur un compact, mais si V_0 est un potentiel (fini continu > 0), le dernier résultat s'étend.

c. Avec cette suite e_n décroissante quelconque, soit V le potentiel d'une mesure $\geqq 0$ sur Ω ; soient μ_1 et μ_2 les restrictions de μ à $\cap \mathcal{B}_{e_n}$ et $\complement(\cap \mathcal{B}_{e_n})$, de potentiels correspondants V_1 et V_2. Alors

$$\int \hat{R}_V^{e_n} d\rho_{x_0}^{\omega_0} \to \int V_1 \, d\rho_{x_0}^{\omega_0} + \int \hat{R}_{V_2}^{\cap \mathcal{B}_{e_n}} d\rho_{x_0}^{\omega_0}$$

(où dans cette dernière intégrale, $\mathcal{B}_{e_n}$ peut être remplacé par $\bar{\bar{e}}_n$). En introduisant les restrictions μ' et μ'' de μ à ($\cap \mathcal{B}_{e_n}$ — base de $\cap \mathcal{B}_{e_n}$) et au complémentaire, et les potentiels correspondants V', V'', alors on a aussi

$$\int \hat{R}_V^{e_n} d\rho_{x_0}^{\omega_0} \to \int V' \, d\rho_{x_0}^{\omega_0} + \int \hat{R}_{V''}^{\cap \mathcal{B}_{e_n}} d\rho_{x_0}^{\omega_0},$$

où le premier terme à droite disparaît si μ ne charge pas les ensembles polaires puisque alors $V' = 0$ (même remarque que plus haut pour le second terme).

La démonstration se fait d'abord pour une mesure ponctuelle, puis par intégration.

d. Cas général : e_n quelconque décroissant et V surharmonique $\geqq 0$ quelconque.

A cause de l'additivité des réduites par rapport aux fonctions on se ramène au cas où V est une fonction harmonique $h > 0$.

Alors soit Δ_1 la frontière minimale (ensemble des points minimaux de la frontière de Martin), A_n l'ensemble des points de Δ_1 où e_n est non effilé [au sens de L. Naïm (7)], μ la mesure canonique de la représentation intégrale de h, μ_1 et μ_2 les restrictions de μ à A_n et à son complémentaire sur Δ_1, auxquelles correspondent les fonctions harmoniques h_1, h_2. Alors

$$\int \hat{R}_h^{e_n} \, d\rho_{x_0}^{\omega_0} \to h_1(x_0) + \int \hat{R}_{h_2}^{\cap \mathcal{B}_{e_n}} \, d\rho_{x_0}^{\omega_0}.$$

On traite d'abord le cas où h est minimale et l'on intègre en μ.

2. Extensions dans la théorie axiomatique des fonctions harmoniques. — On se placera dans l'axiomatique développée dans [(1), (2)], complétée par Mme Hervé (6) et Gowrisankaran (5). On suppose d'abord les axiomes 1, 2, 3, D, l'existence d'un potentiel > 0 et d'une base dénombrable d'ouverts (ce qui implique l'axiome 3′ d'après Mokobodski). Cela permet, sans même D, d'avoir une représentation intégrale des fonctions harmoniques > 0.

Alors avec la même définition de $\bar{\bar{e}}$, $\mathcal{B}_e$, et avec V_0 surharmonique > 0 finie continue, ω_0, x_0, $d\rho_{x_0}^{\omega_0}$ comme plus haut, on a

$$\int \hat{R}_{V_0}^{e_n} \, d\rho_{x_0}^{\omega_0} \to \int \hat{R}_{V_0}^{\cap \bar{\bar{e}}_n} \, d\rho_{x_0}^{\omega_0},$$

soit avec e_n dans un compact fixe, soit pour V_0 potentiel.

On utilise une adaptation du théorème de Choquet, avec démonstration directe (3).

Pour étendre (*c*) et (*d*) on ajoutera des hypothèses :

α. la proportionnalité des potentiels de même support ponctuel;

β. l'existence d'une base de domaines complètement déterminants.

On pourra déterminer l'un des potentiels de support y, soit $p_y(x)$ par une condition $\int p_y(x) \, d\rho_{x_0}^{\delta}$, où δ est un domaine complètement déterminant contenant x_0. Cela permet d'utiliser la théorie correspondante des fonctions harmoniques adjointes de Mme Hervé (6).

γ. l'identité de l'effilement et de l'effilement adjoint en tout joint de l'espace de base.

Ces conditions sont d'ailleurs satisfaites par les solutions des équations aux dérivées partielles linéaires homogènes du deuxième ordre de type elliptique à coefficients assez réguliers (6).

Il y a extension de (*c*), puis même de (*d*) en introduisant une frontière « minimale » et un effilement « minimal » [*voir* ([5])].

Quant à (*d*), si pour tout compact K, $e_n \cap$ K est vide pour *n* assez grand, on trouve la limite $h_1(x_0)$, *sans* ces dernières hypothèses α, β, γ.

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) M. Brelot, *Séminaire de théorie du potentiel* (Institut Poincaré, Paris), 2, 1958, p. 1-40.

([2]) M. Brelot, *Lectures on potential theory*, Collection du Tata Institute, n° 19, Bombay, 1960.

([3]) M. Brelot, *Séminaire de théorie du potentiel* (Institut Poincaré, Paris), 6, 1962, p. 1-01 à 1-11.

([4]) G. Choquet, *Annales Institut Fourier*, 9, 1959, p. 91-101.

([5]) K. Gowrisankaran, *Annales Institut Fourier*, 13, 1963, p. 307-356.

([6]) Mme R. M. Hervé, *Annales Institut Fourier*, 12, 1962, p. 415-571.

([7]) L. Naïm, *Annales Institut Fourier*, 7, 1957, p. 183-185.

(3, *rue Ernest-Cresson, Paris*, 5e.)

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Généralisation de la théorie de Constantinescu-Cornea-Doob sur les propriétés « à la frontière » des fonctions analytiques.* Note (*) de M. **Daniel Sibony**, présentée par M. Paul Montel.

Au lieu de la correspondance à la frontière étudiée par ces auteurs, entre deux surfaces de Riemann par une fonction analytique, on étudie une correspondance entre deux espaces pourvus d'une axiomatique de fonctions harmoniques (selon M. Brelot); on étend ainsi les théorèmes des auteurs mentionnés qui généralisaient ceux de F. et M. Riesz, Fatou, etc.

1. Hypothèses. — Ω et Ω' sont deux espaces localement compacts, non compacts, connexes et à base dénombrable. Chacun d'eux est muni d'une théorie axiomatique du potentiel, qui sera ici celle de M. Brelot [cf. ([1])], avec les axiomes 1, 2 et 3 (qui entraîne 3' d'après Mokobodzki) ainsi que l'axiome D. On suppose l'existence de potentiels > 0 sur Ω et Ω'. On notera $S^+(U)$ l'ensemble des fonctions surharmoniques ≥ 0 dans l'ouvert $U \subset \Omega$; de même dans Ω'. On supposera, en outre, sur chaque espace l'hypothèse suivante dite « d'unicité » ou de « proportionnalité » et qui peut s'exprimer ainsi :

(P) Tout potentiel à support ponctuel dans Ω (resp. Ω') est extrémal [c'est-à-dire point d'une génératrice extrémale du cône $S^+(\Omega)$ (resp. $S^+(\Omega')$)].

Les constantes dans Ω et Ω' sont supposées harmoniques.

On sait qu'on généralise l'espace de Martin en compactifiant chaque espace de la manière suivante :

Λ étant une base de $S^+(\Omega)$, compacte pour la topologie T de Mme Hervé ([5]), $\overline{\Omega}$ sera l'adhérence dans Λ de l'image de Ω par l'application : $x \to p_x$ (potentiel de support $\{x\}$, contenu dans Λ) qui est un homéomorphisme. $\overline{\Omega} - \Omega = \Delta$ est formé de fonctions harmoniques, et la partie de Δ formée de fonctions extrémales, sera notée Δ_1 et dite frontière minimale. On construit de même $\overline{\Omega}'$, Δ', Δ'_1.

Rappelons que $e \subset \Omega$ est dit effilé au sens minimal en $h \in \Delta_1$ si $R_h^e \not\equiv h$, où $R_h^e = \inf\{v \in S^+(\Omega);\ v \geq h \text{ sur } e\}$.

On note $\mathcal{F}_h$ le filtre des parties de Ω dont chacune est de complémentaire effilé en h.

Soit $f : \Omega \to \Omega'$ une application continue surjective vérifiant la condition :

(A) Pour tout ouvert $U' \subset \Omega'$ et toute $s' \in S^+(U')$, on a

$$s' \circ f \in S^+(U), \qquad \text{où} \quad U = f^{-1}(U').$$

2. On introduit le sous-ensemble suivant de $H^+(\Omega)$ (cône des fonctions harmoniques ≥ 0 dans Ω) :

$$H^+(f) = \{ u \in H^+(\Omega),\ \forall e' \subset \overline{e}' \subset \Omega',\ R_u^{\complement f^{-1}(e')} = u \}$$

on a, d'après [(4), p. 326] :

$$H^+(f) = \{ u \in H^+(\Omega);\ \mu_u \mathcal{E}(f^{-1}(e')) = 0,\ \forall e' \subset \Omega' \},$$

où μ_u est la mesure associée à la fonction u harmonique ≥ 0 dans la représentation intégrale canonique, et $\mathcal{E}(B)$ est l'ensemble des points d'effilement de B sur Δ_1.

On pose $\Delta_1(f) = \Delta_1 \cap H^+(f)$.

On considère maintenant l'ensemble des valeurs d'adhérence de f selon le filtre $\mathcal{F}_h$, qu'on note : $\mathcal{Cl}_f(h) = \bigcap_{e \in \mathcal{F}_h} \overline{f(e)}$. (L'adhérence $\overline{f(e)}$ est prise dans $\overline{\Omega}'$).

$\mathcal{Cl}_f(h)$ est un fermé non vide et l'on a la propriété :

$$h \in \Delta_1 - \Delta_1(f) \iff \mathcal{Cl}_f(h) \subset \Omega' \quad [cf.\ (^2)].$$

Remarque. — On peut montrer que cet ensemble $\mathcal{Cl}_f(h)$ est contenu dans celui qui est défini dans (2) et, en général, différent.

Si f admet une limite selon $\mathcal{F}_h$ on note celle-ci $\hat{f}(h)$ et on l'appellera limite fine. F_f sera l'ensemble des $h \in \Delta_1$, où $\hat{f}(h)$ existe.

$\hat{f}$ est une fonction mesurable pour toute mesure de Radon.

3. Les résultats essentiels.

Théorème 1. — *Soit* $B' \subset \Omega'$ *tel que* :

a. $B' \cap \Delta'_1$ *soit mesurable pour* μ'_1 [*mesure sur* Δ_1 *associée à* 1 *dans la représentation intégrale des fonctions de* $H^+(\Omega')$] *et de* μ'_1*-mesure nulle.*

b. $B' \cap \Omega'$ *soit polaire.*

Supposons que pour tout $h \in A_0 \subset \Delta_1$ *on ait* $\mathcal{Cl}_f(h) \subset B'$, *alors* :

A_0 *est de* μ_1*- mesure nulle* (μ_1 *mesure associée à la fonction* 1 *sur* Ω *dans la représentation intégrale*).

La démonstration repose essentiellement sur le théorème de Naïm-Doob généralisé par Gowrisankaran [*cf.* (4)], qui assure l'existence μ_1-p. p. d'une limite fine pour toute $s \in S^+(\Omega)$.

Le théorème 1 est une extension naturelle du théorème de F et M. Riesz déjà généralisé par Constantinescu-Cornea et Doob.

Théorème 2. — *f admet une limite fine μ_1-p. p. sur Δ_1; autrement dit* :

$$\mu_1(\Delta_1 - F_f) = 0.$$

Ceci est l'extension d'un théorème du type de Fatou déjà donné par Constantinescu-Cornea et Doob dans le cas des surfaces de Riemann.

La démonstration repose sur la technique de l'effilement minimal et sur la propriété de séparation de Ω' par les fonctions de $S^+(\Omega')$.

Définition. — Toute fonction $f : \Omega \to \Omega'$ vérifiant (A) sera dite de type Bl [généralisant la définition de (6)], si elle vérifie en outre la condition suivante :

Pour tout potentiel p' à support ponctuel dans Ω', $p' \circ f$ ne majore aucune fonction harmonique bornée > 0 dans Ω.

Grâce à ([4]), on étend aussitôt les propriétés caractéristiques du cas classique (Doob) que les fonctions harmoniques ≥ 0 dans Ω, solutions d'un problème de Dirichlet dans l'espace de Martin ou, ce qui est équivalent, associé aux filtres $\mathcal{F}_h$, sont les fonctions harmoniques quasi bornées (c'est-à-dire limites d'une suite croissante de fonctions harmoniques bornées) ou encore celles qui vérifient la condition suivante d'intégralité uniforme :

Si (ω_n) est une suite croissante d'ouverts de réunion Ω, $(\overline{\omega}_n \subset \Omega)$

$$\lim_{A \to +\infty} \int_{\{u > A\}} u \, d\mu_x^{\omega_n} = 0 \quad \text{uniformément en } n.$$

On caractérise ensuite les fonctions de type B*l*.

THÉORÈME 3. — *Les propriétés suivantes sont équivalentes* :

a. f *est de type* B*l*;

b. $\Delta_1(f) = \Delta_1$ *à un ensemble* μ_1- *négligeable près*;

c. $\mu_1(\hat{f}^{-1}(\Omega')) = 0$.

Cette caractérisation se réduit à celle donnée dans ([2]) et ([3]) dans le cas de ces articles.

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) M. BRELOT, *Séminaire de théorie du potentiel*, 2, 1958, I. H. P., Paris; *Lectures on potential theory* (Tata Institute, 1960, Bombay).
([2]) C. CONSTANTINESCU et A. CORNEA, *Nagoya Math.*, 17, 1960, p. 1.
([3]) J. L. DOOB, *Ill. J. Math.*, 5, no 4, 1961, p. 520.
([4]) K. GOWRISANKARAN, *Ann. Inst. Fourier*, 13, 1963, p. 309.
([5]) Mme HERVÉ, *Ann. Inst. Fourier*, 12, 1962, p. 415.
([6]) M. HEINS, *Ann. Math.*, 61, 1955, p. 440.

(16, *rue Michel-Lecomte, Paris*, 3e.)

THÉORIE DU POTENTIEL. — *Une frontière idéale dans la théorie du potentiel.* Note (*) de MM. **Maynard G. Arsove** et **Guy Johnson** Jr., présentée par M. Paul Montel.

Le but de cette Note est d'indiquer la construction d'une frontière idéale au moyen d'applications conformes et de signaler quelques conséquences pour la théorie du potentiel. Quoique liée avec celles de Martin et de Kuramochi, la frontière ici est définie d'une façon géométrique directe. Aussi, pour simplifier la discussion, on s'occupe de domaines bornés dans le plan, plutôt que de surfaces de Riemann.

Soit alors Ω un sous-domaine borné du plan $\mathfrak{Z}$ et $\partial\Omega$ sa frontière euclidienne. A chacune des composantes connexes B_j de $\partial\Omega$ on fait correspondre un ensemble $\mathcal{B}_j$ de points idéaux t, avec la famille ν d'ouverts associés, de la manière suivante. Si B_j contient un seul point, on le prend comme point idéal t, et l'on associe à t la famille ν des ouverts δ qui sont des restrictions à Ω des voisinages euclidiens de t. Si B_j est un continuum, il existe une application conforme Z_j de la composante connexe de $\mathfrak{Z}-B_j$ qui contient Ω sur le disque unité ω. Alors, Z_j applique Ω sur un domaine $\omega_j \subset \omega$ tel que B_j corresponde au cercle unité λ. En désignant par σ_j l'adhérence de $\omega \cap \partial\omega_j$, soit $\alpha_j = \lambda - \sigma_j$ et $\beta_j = \lambda \cap \sigma_j$.

Cas I. — Soit t^* un point arbitraire de α_j, ν^* la famille des ouverts δ^* qui sont des restrictions à ω_j des voisinages euclidiens de t^*, et ν la famille des ouverts $\delta = Z_j^{-1}(\delta^*)$ avec $\delta^* \in \nu^*$. Comme point idéal on prend l'ensemble t dont le seul élément est ν.

Cas II. — Soit t^* maintenant une composante connexe de β_j. Même procédé que dans le cas I.

On définit maintenant la *frontière idéale* comme l'ensemble $\mathcal{B} = \bigcup_j \mathcal{B}_j$, la *frontière de Caratheodory* comme l'ensemble $\mathcal{C}$ des points t considérés dans le cas I (analogues aux bouts premiers) et la *frontière ombragée* comme l'ensemble $\mathcal{S} = \mathcal{B} - \mathcal{C}$.

Une topologie $\mathcal{T}$ sur $\mathcal{K} = \Omega \cup \mathcal{B}$ se présente au moyen du système suivant de voisinages. Les voisinages des points de Ω sont pris dans le sens euclidien. Pour $t_0 \in \mathcal{B}$ soit ν_0 la famille de domaines associés. Comme *voisinage* de t_0 dans $\mathcal{K}$ on prend la réunion d'un domaine δ arbitraire de ν_0 et l'ensemble des points $t \in \mathcal{B}$ pour lesquels la famille ν d'ouverts associés contient δ comme élément.

Théorème 1. — *Avec la topologie $\mathcal{T}$, $\mathcal{K}$ est un espace de Hausdorff compact, connexe, et localement connexe, avec intérieur Ω et frontière $\mathcal{B}$.*

Les ensembles $\mathcal{B}$ et $\mathcal{S}$ sont compacts. De plus, toute application conforme entre domaines bornés Ω_1 et Ω_2 peut s'étendre à un homéomorphisme entre les compacts $\mathcal{K}_1$ et $\mathcal{K}_2$ correspondants.

Le principe (étroit) du maximum pour fonctions sousharmoniques est valable dans $\mathcal{K}$, et tous les points-frontière de $\mathcal{K}$ sont réguliers. Par conséquent, l'axiomatique de Brelot et Choquet ([1]) relatif au problème de Dirichlet s'applique dans $\mathcal{K}$. Si f est une fonction bornée supérieurement sur $\mathcal{B}$, on a $\limsup \overline{\mathcal{H}}_f \leq \limsup f$ en tout point de $\mathcal{B}$. On montre que, pour les points de $\mathcal{C}$, l'hypothèse sur f peut être affaiblie.

Théorème 2. — *Soit f une fonction numérique sur $\mathcal{B}$ telle que $\overline{\mathcal{H}}_f \not\equiv +\infty$. Si t_0 est un point de la frontière de Caratheodory,*

$$\limsup_{z \to t_0} \overline{\mathcal{H}}_f(z) \leq \limsup_{t \to t_0} f(t).$$

Désormais on suppose que Ω est un domaine de Dirichlet. Fixant $z_0 \in \Omega$, on considère les lignes de Green Γ^{φ} issues du pôle z_0 avec l'angle initial φ arbitraire. Soit Σ l'ensemble des φ pour lesquels Γ^{φ} passe par un point où le gradient de la fonction de Green s'annule (de telles lignes de Green sont admises dans le cas du plan), et soit Φ l'ensemble complémentaire de $\overline{\Sigma}$.

Théorème 3. — *Toutes les lignes de Green Γ^{φ} se terminent en des points de $\mathcal{B}$. Celles avec $\varphi \in \Phi$ se terminent en des points de $\mathcal{C}$, et celles avec $\varphi \in \overline{\Sigma} - \Sigma$ se terminent en des points de $\mathcal{S}$.*

On ajoute maintenant l'hypothèse que $m_z(\mathcal{S}) = 0$, où m_z est la mesure harmonique en $z \in \Omega$ relative à $\mathcal{K}$ (hypothèse satisfaite, en particulier, par tout domaine de connexion finie). Pour chaque fonction f sur $\mathcal{B}$ on définit $\hat{f}(\varphi)$ comme la valeur de f au bout de Γ^{φ}.

Théorème 4. — *Pour que f soit sommable (m_z) sur $\mathcal{B}$ il faut et il suffit que $\hat{f}$ soit sommable (Lebesgue) sur $[0, 2\pi]$.*

La nécessité se trouve déjà dans Brelot et Choquet ([2]). Pour démontrer la suffisance, on s'appuie sur un noyau de Poisson généralisé, dont les propriétés sont basées sur le fait que la transformation de Green T est conforme ([3]). Comme conséquence encore de la propriété conforme de T, chaque fonction sousharmonique sur Ω qui admet une majorante harmonique positive possède une limite finie sur presque toute ligne de Green. Il y a aussi une extension du théorème de Lusin-Privaloff pour les fonctions sousharmoniques ([4]) au cas des lignes de Green.

Au moyen du problème de Dirichlet radial ([5]) on établit la généralisation suivante d'un résultat classique pour le disque ([6]).

Théorème 5. — *Si f est une fonction résolutive sur $\mathcal{B}$, alors $\mathcal{H}_f$ tend vers f sur presque toute ligne de Green Γ^{φ}.*

Noter, enfin, que cette théorie s'applique au problème de Dirichlet ordinaire et au problème ramifié (avec modification éventuelle de f presque partout).

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) *Voir* p. 249-255 de M. BRELOT et G. CHOQUET, *Espaces et lignes de Green* (*Ann. Inst. Fourier*, 3, 1951, p. 199-263).

(2) BRELOT et CHOQUET, *Ibid.*, p. 255.

(3) M. G. ARSOVE et GUY JOHNSON Jr., *A conformal mapping technique for infinitely connected regions* (*Notices Amer. Math. Soc.*, 11, 1964, p. 569).

(4) MAYNARD G. ARSOVE, *The Lusin-Privalov theorem for subharmonic functions* (*Proc. London Math. Soc.*, 14, 1964, p. 260-270).

(5) BRELOT et CHOQUET, *Ibid.*, p. 245-247.

(6) *Voir* aussi théorème 2 et § 10 de M. BRELOT, *Majorantes harmoniques et principe du maximum* (*Archiv. Math.*, 5, 1954, p. 429-440).

(*Universität Hamburg* et *University of Washington* et *Syracuse University* et *Rice University*.)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Existence d'une solution unique de l'équation linéarisée de Boltzmann et développement de cette solution suivant des fonctions propres.* Note (*) de M. **Jürg T. Marti**, présentée par M. Jean Leray.

Démonstration de l'existence d'une solution d'un problème de Cauchy abstrait avec un opérateur linéaire du type intégro-différentiel et d'un développement suivant des fonctions propres.

Soit V un domaine convexe et fermé de l'espace euclidien E_3 de diamètre d et soit U la surface de la sphère unité de E_3. H étant l'espace de Hilbert L_2 $(V\times U)$ des fonctions à valeurs complexes $f(r, \omega)$ de carré sommable dans $V\times U$. Par $A_\infty f = -D_\omega f$, où D_ω désigne la dérivée de f dans la direction $\omega\in U$, on définit l'opérateur A_∞ dans un sous-espace $\mathcal{D}$ partout dense dans H. Soit P la projection

$$(Pf)(r)=\frac{1}{4\pi}\int_U f(r, \omega)\, d\omega \qquad \text{et} \qquad A_\rho = A_\infty + \frac{1}{\rho}P \qquad (\rho > 0).$$

On considère le problème initial suivant (c'est-à-dire l'équation linéarisée de Boltzmann) :

$$(1)\qquad \frac{du}{dt}=A_\rho u, \qquad u(.,t)\in\mathcal{D}, \quad (t\geq 0), \qquad u(.,0)=u_0.$$

A_∞ est la transformation infinitésimale d'un semi-groupe à un paramètre de transformations linéaires $\{T_\infty(t)\}$ qui appartient à la classe (C_0) avec les propriétés

$$(2)\qquad \begin{cases} \text{(i)} & T_\infty(t_1+t_2)=T_\infty(t_1)\,T_\infty(t_2) \qquad (t_1, t_2\geq 0),\\ \text{(ii)} & T_\infty(0)=I,\\ \text{(iii)} & T_\infty(t) \text{ est fortement continue dans } [0, \infty).\end{cases}$$

$T_\infty(t)$ est un opérateur de translation, qui s'exprime avec la fonction caractéristique $\chi_V(r)$ de V par

$$(3)\qquad (T_\infty(t)f)(r, \omega)=\chi_V(r)\, f(r-t\omega, \omega).$$

L'opérateur G_λ, défini par

$$(4)\qquad G_\lambda f=\int_0^\infty e^{-\lambda t}\, T_\infty(t) f\, ds$$

pour tout $\lambda\in\mathbf{C}$, est continu et injective. G_λ est une surjection de H sur $\mathcal{D}$ et l'on a sur $\mathcal{D}$

$$(5)\qquad A_\rho=-G_0^{-1}+\frac{1}{\rho}P.$$

Si u est fortement continue et admet une dérivée fortement continue dans tout intervalle fini de $[0, \infty)$ et si $\lim_{t\to 0+}\|u(.,t)-u_0\|=0$, (1) devient

un problème de Cauchy abstrait (ACP) ([1]). Il s'ensuit que A_ρ est également la transformation infinitésimale d'un semi-groupe $\{T(t)\}$ de la classe (C_0) avec $\| T(t) \| \leqq \exp(t/\rho)$. On a donc :

Théorème 1. — *Comme pour* ACP, *l'équation* (1) *a pour* $u_0 \in \mathcal{D}$ *la solution unique* $u(., t) = T(t)u_0$.

Selon la théorie des perturbations des semi-groupes de transformations fortement continues, on peut, dans tout intervalle fini de $[0, \infty)$, développer $T(t)$ en une série absolument convergente

$$T(t) = \sum_{n=0}^{\infty} S_n(t). \tag{6}$$

On peut obtenir les termes de la somme par récurrence avec

$$S_0(t) = T_\infty(t) \qquad \text{et} \qquad S_n(t) f = \frac{1}{\rho} \int_0^t T(t-s)\, P S_{n-1}(s) f\, ds \quad (n \geqq 1).$$

Pour $t \geqq 3d$, il en résulte que $T(t)$ est compact et, par conséquent, fortement continu au sens de la topologie uniforme des opérateurs. Ces propriétés de A_ρ et de $T(t)$ donnent :

Théorème 2. — *Le spectre* $\sigma(A_\rho)$ *est composé de paires dénombrables de valeurs propres isolées, complexes conjuguées dans* $[\lambda;\ \lambda \in \mathbf{C},\ \mathrm{Re}\,\lambda \leqq 1/\rho]$ *et ne possède pas de points finis d'accumulation.*

On obtient plus d'informations sur $\sigma(A_\rho)$ par l'analyse d'un opérateur intégral singulier Q_λ,

$$(Q_\lambda f)(r) = \int_V \frac{e^{-\lambda |r-r'|}}{4\pi |r-r'|^2} f(r')\, dr' \tag{7}$$

défini sur $H_0 = PH$. Q_λ est compact pour les valeurs complexes λ, hermitien pour λ réel et positif pour λ positif. Pour $\rho > 0$ et $\lambda \in \mathbf{C}$ le noyau $M_1(\lambda, A_\rho)$ de $(\rho I - A_\rho)$ est projeté par $(1/\rho) P$ d'une manière biunivoque sur le noyau de $(\rho I - Q_\lambda)$. L'inverse de cette application est G_λ. Dans le plan $\mathrm{Re}\,\lambda > 0$, Q_λ ne peut avoir que des valeurs propres réelles, si λ est réelle. Par conséquent, on peut calculer les valeurs propres de A_ρ et leurs éléments propres pour $\mathrm{Re}\,\lambda > 0$ en connaissant les valeurs propres et les éléments propres de l'opérateur positif et hermitien Q_λ. De là, il s'ensuit :

Théorème 3. — *La partie de* $\sigma(A_\rho)$ *avec* $\mathrm{Re}\,\lambda > 0$ *est composée d'un nombre fini de valeurs positives* $\lambda_1 > \ldots > \lambda_m$ *d'une multiplicité géométrique finie.*

Pour $\lambda > 0$ désignons par $\rho_1(\lambda) \geqq \rho_2(\lambda) \geqq \ldots$ les valeurs propres de Q_λ, chacune étant comptée autant de fois que l'indique sa multiplicité. Les $\rho_n(\lambda)$ sont des fonctions positives, dérivables et strictement décroissantes de $\lambda > 0$. De là, et avec la continuité complète de Q_λ, résulte

Théorème 4. — *Aux points* $\lambda_1, \ldots, \lambda_m$ *la transformation résolvante* $(\lambda I - A_\rho)^{-1}$ *a des pôles simples.*

Si l'on développe la solution $u(.,t)$ de (1) comme pour ACP suivant des éléments propres de A_ρ aux points $\lambda_1, \ldots, \lambda_m$, on a

THÉORÈME 5. — *Pour $u_0 \in \mathcal{D}$ et $t \geq 0$*

$$u(.,t) = \sum_{j=1}^{m} e^{\lambda_j t} \psi_j + Z(t) u_0,$$

où les $\psi_j \in M_1(\lambda_j, A_\rho)$ dépendent linéairement de u_0 et l'on a pour tout $\varepsilon > 0$

$$\| Z(t) \| \leq C(\varepsilon) \exp(\varepsilon t).$$

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) E. HILLE et R. S. PHILLIPS, *Amer. Math. Soc. Colloquium Publ.*, 31, 1957, p. 619.

(*Weststrasse* 134, 8408 *Winterthur, Suisse.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Un théorème local d'existence pour les variétés plongées dans un espace à connexion affine.* Note (*) de MM. **Radu Miron** et **Dan I. Papuc** présentée par M. René Garnier.

En généralisant les résultats de (¹) on établit un théorème local d'existence pour une variété générique immergée dans un espace à connexion affine.

Soit L_n^v un espace à connexion affine à n dimensions, de classe C^v, ayant Γ^i_{jk} les coefficients de connexion.

Une variété différentiable X_m^u $(u \leqq v, m < n)$ plongée en L_n^v est localement représentée à l'aide d'une carte, définie sur l'ouvert D, par les fonctions

$$(1) \qquad x^i = x^i(u^1, \ldots, u^m) \qquad (i = 1, \ldots, n)$$

régulières de classe C^u, à jacobien différent de zéro, (x^i) étant les coordonnées d'un point arbitraire $x \in D$, dans une carte locale de L_n^v.

On suppose que sur un ouvert $D_0 \subset D$ on a choisi une carte locale χ_0 de X_m^u, donc on a fixé un système de fonctions $u'^\alpha = f^\alpha(u^1, \ldots, u^m)$ $(\alpha = 1, \ldots, m)$ régulières de classe C^u, à jacobien différent de zéro.

On définit sur D_0 les champs vectoriels covariants $e^a(e^a_\alpha)$, les champs vectoriels contrevariants $e_a(e^\alpha_a)$ et la connexion euclidienne $\gamma^\alpha_{\beta\gamma}$, par les relations

$$(2) \qquad \left\{ \begin{array}{l} e^a_\alpha = \partial_\alpha f^a, \qquad e^a_\alpha e^\beta_a = \delta^\beta_\alpha, \qquad \gamma^\alpha_{\beta\gamma} = e^\alpha_a \partial_\gamma e^a_\beta \\ (a, b, c, = 1, \ldots, m; \alpha, \beta, \gamma = 1, \ldots, m). \end{array} \right.$$

En utilisant la dérivation covariante mixte nous introduirons les quantités

$$(3) \qquad y^i_\alpha = \partial_\alpha x^i, \qquad y^i_{\alpha_1\alpha_2} = y^i_{\alpha_1|\alpha_2}, \qquad \ldots, \qquad y^i_{\alpha_1\ldots\alpha_{k+1}} = y^i_{\alpha_1\ldots\alpha_k|\alpha_{k+1}}, \qquad \ldots,$$

définies sur D_0, qui sont des vecteurs contrevariants en i et des tenseurs covariants en $\alpha_1, \ldots, \alpha_k$. A leur aide, nous allons considérer les vecteurs contrevariants

$$(4) \qquad z^i_{a_1\ldots a_k} = y^i_{\alpha_1\ldots\alpha_k} e^{\alpha_1}_{a_1} \ldots e^{\alpha_k}_{a_k} \qquad (k = 1, 2, \ldots, h; h < u).$$

Nous dirons que la variété X_m^u est *générique* sur D_0 si elle satisfait à l'hypothèse suivante :

Les vecteurs contrevariants en i, $y^i_{\alpha_1}$, $y^i_{\alpha_1\alpha_2}$, $\ldots$, $y^i_{\alpha_1\ldots\alpha_{h-1}}$ sont linéairement indépendants dans l'espace $T_x(L_n^v)$, tangent en x à L_n^v et parmi les vecteurs $y^i_{\alpha_1}$, $y^i_{\alpha_1\alpha_2}$, $\ldots$, $y^i_{\alpha_1\ldots\alpha_{h-1}}$, $y^i_{\alpha_1\ldots\alpha_h}$ il existe n vecteurs linéairement indépendants en $T_x(L_n^v)$.

On peut voir que cette hypothèse est invariante aux changements des cartes locales en L_n^v et en X_m^u.

En vertu de l'hypothèse donnée, les vecteurs $z^i_{a_1}, z^i_{a_1 a_2}, \ldots, z^i_{a_1 \ldots a_{h-1}}$ sont linéairement indépendants en $T_x(L^n_n)$ et les vecteurs $z^i_{a_1}, z^i_{a_1 a_2}, \ldots, z^i_{a_1 \ldots a_{h-1}}, z^i_{(a_1 \ldots a_h)^*}$ constituent une base de $T_x(L^n_n)$. [L'indice $(a_1 \ldots a_h)^*$ prend les valeurs des indices des vecteurs $z^i_{a_1 \ldots a_h}$ qui complètent le système $z^i_{a_1}, \ldots, z^i_{a_1 \ldots a_{h-1}}$ pour constituer une base de $T_x(L^n_n)$.]

Le repère affin $(x; z^i_{a_1}, z^i_{a_1 a_2}, \ldots, z^i_{a_1 \ldots a_{h-1}}, z^i_{(a_1 \ldots a_h)^*})$ noté par $R_{\chi_0}(x)$ s'appelle *le repère normalisateur*, attaché au point x, la variété X^n_m étant normalisée sur D_0 à l'aide de la carte χ_0.

Les équations qui expriment la variation du repère $R_{\chi_0}(x)$ sur X^n_m sont nommées *les équations fondamentales* de la variété X^n_m. Elles sont

$$(5)\quad \begin{cases} Dx^i = z^i_a \omega^a, \\ Dz^i_{a_1} = z^i_{a_1 a} \omega^a, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ Dz^i_{a_1 \ldots a_{h-2}} = z^i_{a_1 \ldots a_{h-2} a} \omega^a, \\ Dz^i_{a_1 \ldots a_{h-1}} = z^i_{\{b_1 \ldots b_k\}} B^{\{b_1 \ldots b_k\}}_{a_1 \ldots a_{h-1} a} \omega^a, \\ Dz^i_{(a_1 \ldots a_h)^*} = z^i_{\{b_1 \ldots b_k\}} B^{\{b_1 \ldots b_k\}}_{(a_1 \ldots a_h)^* a} \omega^a, \end{cases}$$

où

$$\omega^a = e^a_\alpha \, du^\alpha, \qquad Dz^i_{a_1 \ldots a_k} = dz^i_{a_1 \ldots a_k} + \Gamma^i_{jl} z^j_{a_1 \ldots a_k} z^l_a \omega^a \qquad (i, j, l = 1, 2, \ldots, n)$$

et l'indice $\{b_1 \ldots b_k\}$ prend toutes les valeurs des indices des vecteurs qui entrent dans le repère $R_{\chi_0}(x)$. Les quantités $B^{\{b_1 \ldots b_k\}}_{a_1 \ldots a_{h-1} a}$, $B^{\{b_1 \ldots b_k\}}_{(a_1 \ldots a_h)^* a}$ s'appellent *les invariants de la normalisation* de X^n_m définie à l'aide de la carte locale χ_0.

Théorème 1. — *Soit $X^n_m (u > h)$, une variété générique de l'espace à connexion affine L^n_n. En choisissant une carte locale χ_0 on peut normaliser localement la variété X^n_m, de sorte que le repère normalisateur $R_{\chi_0}(x)$ et les invariants de la normalisation $B^{\{b_1 \ldots b_k\}}_{a_1 \ldots a_{h-1} a}$, $B^{\{b_1 \ldots b_k\}}_{(a_1 \ldots a_h)^*}$ satisfont les équations* (5).

Le système (5) étant un système aux différentielles totales, notons par E le système d'équations obtenu de (5) par dérivation covariante et élimination de $Dz^i_{a_1 \ldots a_k}$ à l'aide du système (5) lui-même, par E_1 le système obtenu de E de la même façon, et ainsi de suite pour $E_2, E_3, \ldots$

Théorème 2. — *Une condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'une variété générique X^m_m, plongée dans un L^n_n est la suivante : Étant donné les différentielles exactes $\omega^a (a = 1, \ldots, m)$ linéairement indépendants en du^α et les fonctions analytiques en $u^\alpha B^{\{b_1 \ldots b_k\}}_{a_1 \ldots a_{h-1} a}$, $B^{\{b_1 \ldots b_k\}}_{(a_1 \ldots a_h)^* a}$, il doit exister un nombre naturel N afin que le système $E, E_1, \ldots, E_n$ soit compatible en $x^i, z^i_{a_1}, \ldots, z^i_{a_1 \ldots a_{h-1}}$, $z^i_{(a_1 \ldots a_h)^*}$ et que la solution vérifie le système E_{N+1}. Si le système $E, E_1, \ldots, E_N$ contient q équations indépendantes, alors la solution dépend de $n(n+1) - q$ constantes arbitraires.*

Une variété — solution du problème — est normalisée à l'aide de la carte locale donnée par les relations $\omega^a = du'^a$ et a comme invariants de normalisation les fonctions $B^{\{b_1 \ldots b_k\}}_{a_1 \ldots a_{h-1} a}$, $B^{\{b_1 \ldots b_k\}}_{(a_1 \ldots a_h)^* a}$.

En particularisant l'espace L_n'' on obtient les théorèmes 1 et 2 pour diverses espaces à connexion affine remarquables. Par exemple : *a*. $R^i_{jkl} = 0$, $T^i_{jk} = 0$; *b*. $R^i_{jkl} = 0$.

La normalisation introduite peut être utilisée pour résoudre de nombreux problèmes liés à la géométrie différentielle des variétés X_m'' de L_n''.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) DAN I. PAPUC, *An. şt. Univ. Iaşi*, 10, 1964, p. 159-182.

(Séminaire Math., Université « Al I Cuza »,
Jassy, Roumanie.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur le groupe de transformations conformes d'une variété de Riemann dont le scalaire de courbure est constant.* Note (*) de MM. **Kentaro Yano** et **Morio Obata**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On démontre que si une variété compacte de Riemann dont le scalaire de courbure est constant admet une transformation infinitésimale conforme telle qu'une des conditions (I), (II) ou (III) ci-dessous soit satisfaite, la variété est globalement isométrique à la sphère.

Soit M une variété connexe de Riemann de classe C^∞ à n dimensions et désignons respectivement par g_{ji}, ∇_i, K_{ji} et K le tenseur métrique, l'opérateur de dérivée covariante, le tenseur de Ricci et le scalaire de courbure de M. Soient $I_0(M)$ le plus grand groupe connexe d'isométries de M, $C_0(M)$ celui des transformations conformes de M. On connaît les résultats suivants qui donnent des conditions pour que M soit globalement isométrique à la sphère.

Théorème A [Yano et Nagano ([1])]. — *Si* M *est une variété complète d'Einstein ou une variété complète dont le tenseur de Ricci est parallèle et si* $C_0(M) \neq I_0(M)$, $n > 2$, M *est globalement isométrique à la sphère.*

Théorème B [Goldberg et Kobayashi ([2])]. — *Si* M *est compacte homogène et* $C_0(M) \neq I_0(M)$, $n > 3$, M *est globalement isométrique à la sphère.*

Théorème C [Obata ([3])]. — *Si* M M *est complète,* $n \geqq 2$ *et qu'il existe une fonction non nulle* ρ *telle que* $\nabla_j \nabla_i \rho = -c^2 \rho g_{ji}$, $c = \text{Cte} > 0$, M *est globalement isométrique à la sphère de rayon* $1/c$.

Théorème D [Obata ([4])]. — *Pour qu'une variété compacte* M *de Riemann de dimension* $n \geqq 2$ *soit globalement isométrique à la sphère de rayon* $1/c$ $(c > 0)$, *il faut et il suffit que la variété admette une fonction* ρ *non nulle telle que*

$$g^{ji} \nabla_j \nabla_i \rho = -nc^2 \rho, \qquad (n-1) c^2 \int_M \rho_i \rho^i dV = \int_M K_{ji} \rho^j \rho^i dV,$$

où dV *désigne l'élément de volume de la variété.*

Théorème E [Lichnerowicz ([5])]. — *Si* M *est compacte,* $n > 2$, $K = \text{Cte} > 0$, $K_{ji} K^{ji} = \text{Cte}$ *et* $C_0(M) \neq I_0(M)$, M *est globalement isométrique à la sphère.* Nous allons, dans cette Note, démontrer le

Théorème. — *Si* M *est compacte,* $K = \text{Cte} > 0$, $n \geqq 2$ *et admet une transformation infinitésimale conforme* v^h *qui n'est pas une isométrie :*

$$(1) \qquad \nabla_j v_i + \nabla_i v_j = 2 \rho g_{ji}, \qquad \nabla_i v^i = n \rho \neq 0,$$

et telle qu'une des conditions suivantes soit satisfaite, M *est globalement isométrique à la sphère de rayon* $\sqrt{n(n-1)/K}$:

(I) v^h *est un gradient d'un scalaire* v : $v_i = \nabla_i v$;

(II) $K_i^h \rho_h = k\rho_i$ $(k = \text{Cte})$;

(III) $\mathcal{L} K_{ji} = \alpha g_{ji}$,

où $\mathcal{L}$ *désigne la dérivée de Lie par rapport à* v^h, $\rho_i = \nabla_i \rho$ *et* α *un scalaire.*

MM. Bishop et Goldberg nous ont informé qu'ils ont démontré le cas (II) dans un Mémoire à paraître; (I) a été approché par Lichnerowicz [5].

Démonstration. — On a en général

$$\mathcal{L} K_{ji} = -(n-2)\nabla_j \rho_i - g_{ji}\Delta\rho, \tag{2}$$

$$\mathcal{L} K = -2(n-1)\Delta\rho - 2\rho K, \tag{3}$$

où Δ est l'opérateur de Laplace.

Comme $K = \text{Cte} > 0$, on a de (3)

$$\Delta\rho = -\frac{K}{n-1}\rho, \tag{4}$$

d'où $\Delta\rho_h = -(K/n-1)\rho_h$, c'est-à-dire

$$g^{ji}\nabla_j\nabla_i\rho_h - K_h^i\rho_i = -\frac{K}{n-1}\rho_h, \tag{5}$$

Δ et ∇_h étant échangeables.

Supposons que (I) soit satisfaite. S'il en est ainsi, (1) devient

$$\nabla_j v_i = \rho g_{ji}, \qquad \Delta v = n\rho \neq 0. \tag{6}$$

Un champ de vecteur qui satisfait à (6) s'appelle un champ de vecteur concirculaire [*voir* Yano [6]]. Dans ce cas, on a de (4) et (6)

$$\Delta\left(\rho + \frac{K}{n(n-1)}v\right) = 0,$$

d'où, M étant compacte, $\rho + [K/n(n-1)]v$ est une constante et, par conséquent,

$$\rho_i + \frac{K}{n(n-1)}v_i = 0. \tag{7}$$

Donc (6) et (7) donnent

$$\nabla_j\rho_i = -\frac{K}{n(n-1)}\rho g_{ji},$$

et par conséquent on voit, d'après le théorème C, que M est globalement isométrique à la sphère de rayon $\sqrt{n(n-1)/K}$.

Supposons ensuite que la condition (II) soit satisfaite. Comme on a

$$\nabla_j(K^{ji}\rho v_i) = K^{ji}\rho_j v_i + \rho K^{ji}\nabla_j v_i = k\rho^i v_i + \rho^2 K = k\nabla^i(\rho v_i) - kn\rho^2 + \rho^2 K,$$

en prenant l'intégrale dans toute M, qui peut être supposée orientable sans restreindre la généralité, on a

$$0 = (K - kn) \int_M \rho^2 \, dV,$$

d'où

$$(8) \qquad k = \frac{K}{n}.$$

On sait, d'autre part, que la condition nécessaire et suffisante pour que v^h définisse une transformation infinitésimale conforme dans M compacte est

$$(9) \qquad g^{ji} \nabla_j \nabla_i v^h + K_i^h v^i + \frac{n-2}{n} \nabla^h (\nabla_i v^i) = 0.$$

[*Voir* Lichnerowicz (7) ou Yano (8).]

Mais on a, d'autre part, d'après (II), (4), (5) et (8),

$$g^{ji} \nabla_j \nabla_i \rho_h + K_h^i \rho_i + \frac{n-2}{n} \nabla_h (\nabla_i \rho^i) = 2\left(K_h^i \rho_i - \frac{K}{n} \rho_h\right) = 0,$$

d'où l'on voit que ρ^h définit une transformation infinitésimale conforme. Comme $\rho_i = \nabla_i \rho$, on voit d'après (I), que M est globalement isométrique à la sphère de rayon $\sqrt{n(n-1)/K}$.

Supposons finalement que la condition (III) soit satisfaite. Alors on a de (2)

$$\nabla_j \rho_i = -\frac{1}{n-2} (\alpha + \Delta\rho) g_{ji},$$

donc, d'après (I) on voit que M est globalement isométrique à la sphère de rayon $\sqrt{n(n-1)/K}$.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) *Ann. Math.*, (2), 69, 1959, p. 451-461; *J. Math. Soc. Japan*, 11, 1959, p. 10-14.

(2) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 68, 1962, p. 378-381.

(3) *J. Math. Soc. Japan*, 14, 1962, p. 333-340.

(4) *Voir* théorème 2 dans (3).

(5) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 697.

(6) *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 16, 1940, p. 195-200, 354-360, 442-448 et 505-511; 18, 1942, p. 446-451.

(7) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 726.

(8) *The theory of Lie derivatives and its applications*, Amsterdam, 1957.

31, 1-*Chôme, Kaminakazako, Kika-Ku, Tokyo*.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Représentation des fonctions continues de deux variables et des covariances continues par des développements en série de Haar uniformément convergents.* Note (*) de M. **Jean Delporte**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Conditions pour qu'une série de Haar à deux variables converge vers une fonction continue. Application à la théorie des covariances.

1. Les notations utilisées sont celles de [(3), (4) et (5)]; nous définissons sur $\Delta = [0, 1] \times [0, 1]$ la suite $h_{mn}(t, s)$ par

$$h_{mn}(t, s) = h_m(t)\, h_n(s) \qquad (m \text{ et } n \geqq 0).$$

Si $y(t, s) \in L^2(\Delta)$, on peut lui associer les sommes de Haar :

$$y_{m,n}(t, s) = \sum_{i=0}^{m} \sum_{j=0}^{n} \gamma_{ij} h_{ij}(t, s),$$

où les quantités $\gamma_{m,n}$ sont les coefficients de Fourier de $y(t, s)$ relatifs à la suite $\{h_{mn}\}$.

Reprenant les méthodes de Haar [(6), p. 370-371], on prouve les résultats suivants :

Théorème 1.1. — 1° *Si $y(t, s)$ est bornée et mesurable sur Δ, alors :*

(1.1.1) $$\|y_{m,n}\| \leqq \|y\| \quad (^1);$$

2° *Pour toute somme $y_{m,n}$, on a*

(1.1.2) $$\|y_{m,n}\| \leqq \|y_{m+h,\, n+k}\| \quad (\forall h \text{ et } k \geqq 0).$$

Théorème 1.2. — *Si $y(t, s) \in C(\Delta)$, alors :*

(1.2.1) $$\lim_{m \text{ et } n \to +\infty} \|y - y_{m,n}\| = 0;$$

(1.2.2) $$\begin{cases} \lim\limits_{m \text{ et } n \to +\infty} \|y_{m,n}(t, s+0) - y_{m,n}(t, s-0)\| = 0, \\ \lim\limits_{m \text{ et } n \to +\infty} \|y_{m,n}(t+0, s) - y_{m,n}(t-0, s)\| = 0. \end{cases}$$

2. Nous nous proposons de résoudre le problème inverse : étant donné une suite de sommes $y_{m,n}$ définies par les quantités γ_{ij}, rechercher des conditions garantissant l'existence et la continuité de leur limite. Posant $y_{n,n} = \sigma_n$, nous associons aux $y_{m,n}$ les sommes $x_{m,n}$ définies par :

(2.1) $$x_{m,n}(t, s) = \sum_{i=0}^{m} \sum_{j=0}^{n} \Gamma_{ij}\, e_i(t)\, e_j(s)$$

étudiées dans (1); les $e_i(t)$ sont les fonctions de J. Schauder et les Γ_{ij} sont définis par

$$\gamma_{00} = \Gamma_{00}, \qquad \gamma_{m,0} = 2^{\frac{q+1}{2}} \Gamma_{m,0}, \qquad \gamma_{0n} = 2^{\frac{q'+1}{2}} \Gamma_{0n}, \qquad \gamma_{mn} = 2^{\frac{q+q'}{2}+1} \Gamma_{mn},$$

où $m = 2^{q-1} + p$, $n = 2^{q'-1} + p'$, q et $q' \geqq 1$, $0 \leqq p < 2^{q-1}$, $0 \leqq p' < 2^{q'-1}$; d'après ([4]), la donnée des Γ_{ij} équivaut à celle d'une fonction $x(t, s)$ sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$, nulle si t ou $s = 0$, telle que :

$$x_{mn}(t_i, t_j) = x(t_i, t_j) \quad \text{si} \quad i = 0, 1, \ldots, m; j = 0, 1, \ldots, n.$$

Des relations entre les Γ_{ij} et γ_{ij}, on déduit que pour $t \neq t_i$ et $s \neq s_j$ $(i = 0, 1, \ldots, m;\ j = 0, 1, \ldots, n)$:

$$\frac{\partial^2 x_{m,n}}{\partial t\, \partial s} = y_{m,n}(t, s).$$

Le problème formulé pour les sommes $y_{m,n}$ équivaut à chercher des conditions pour que $x(t, s)$ définie sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$ y soit uniformément continue et telle que son extension continue à Δ ait une dérivée seconde $y = (\partial^2 x / \partial t\, \partial s)$ continue (cette propriété sera dite propriété C^2).

3. Reprenant les méthodes utilisées pour les fonctions d'une variable ([5]), on en déduit le théorème suivant :

THÉORÈME 3.1. — *Si $x(t, s)$ est définie sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$, nulle pour t ou $s = 0$, x possédera la propriété C^2 si et seulement si les sommes $\sigma_n = y_{n,n}$ associées à $x(t, s)$ sont telles que :*

$$(3.1.1) \qquad \lim_{n \text{ et } k \to +\infty} \| \sigma_{n+k} - \sigma_n \| = 0;$$

$$(3.1.2) \qquad \lim_{n \to +\infty} \| \sigma_n(t + 0, s) - \sigma_n(t - 0, s) \| = 0;$$

$$(3.1.3) \qquad \lim_{n \to +\infty} \| \sigma_n(t, s + 0) - \sigma_n(t, s - 0) \| = 0.$$

Nous introduisons maintenant les notations suivantes :
q_k désigne une suite croissante d'entiers positifs;

$$\Lambda_{h,h'}[f(t, s)] = f(t + h, s + h') - f(t, s + h') - f(t + h, s) + f(t, s);$$
$$B_h\ [f(t, s)] = f(t + h, s) - 2f(t, s) + f(t - h, s);$$
$$C_{h'}\ [f(t, s)] = f(t, s + h') - 2f(t, s) + f(t, s - h');$$
$$C'_{q_k} = \| \sigma_{2^{q_{k+1}}-1} - \sigma_{2^{q_k}-1} \|$$
$$= \sup_{p,l,p',l'} \left| 2^{2q_{k+1}} \Lambda_{2^{-q_{k+1}}, 2^{-q_{k+1}}} \left[x\left(\frac{p}{2^{q_k}} + \frac{l}{2^{q_{k+1}}}, \frac{p'}{2^{q_k}} + \frac{l'}{2^{q_{k+1}}} \right) \right] - 2^{2q_k} \Lambda_{2^{-q_k}, 2^{-q_k}} \left[x\left(\frac{p}{2^{q_k}}, \frac{p'}{2^{q_k}} \right) \right], \right|$$

où $0 \leqq p$ et $p' < 2^{q_k}$, $0 \leqq l$ et $l' < 2^{q_{k+1}}$.

$$D''^{(1)}_{q_k} = \| \sigma_{2^{q_k}-1}(t + 0, s) - \sigma_{2^{q_k}-1}(t - 0, s) \| = \sup_{p,p'} 2^{2q_k} \left| B_{2^{-q_k}} \left[x\left(\frac{p}{2^{q_k}}, \frac{p'}{2^{q_k}} \right) \right] \right|;$$

$$D''^{(2)}_{q_k} = \| \sigma_{2^{q_k}-1}(t, s + 0) - \sigma_{2^{q_k}-1}(t, s - 0) \| = \sup_{p,p'} 2^{2q_k} \left| C_{2^{-q_k}} \left[x\left(\frac{p}{2^{q_k}}, \frac{p'}{2^{q_k}} \right) \right] \right|,$$

où $0 < p$ et $p' < 2^{q_k}$.

Utilisant l'inégalité (1.1.2) et la méthode de [([3]), p. 115 et 123], on en déduit que σ_n vérifie la condition (3.1.1) si et seulement si une sous-

suite σ_{n_k} vérifie (3.1.1); il en est de même pour (3.1.2) et (3.1.3) si (3.1.1) est vérifiée. Reprenant la méthode de (5), on en déduit le théorème suivant :

THÉORÈME 3.2. — *Si $x(t, s)$ est définie sur $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$, nulle pour t ou $s=0$ x possédera la propriété C^2 si et seulement s'il existe une suite q_k telle que :*

$$\sum_{k=0}^{+\infty} C'_{q_k} < +\infty \quad \text{et} \quad \sum_{k=0}^{+\infty} D'^{(i)}_{q_k} < +\infty \qquad (i=1, 2).$$

4. Soit $\Gamma(t, s)$ une covariance (7) définie sur $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$, nulle pour $t = 0$; d'après [(3), p. 166] et (1), Γ est uniformément continue sur $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$ si et seulement si la suite de covariances $\Gamma_n(t, s) = \sum_{i \text{ et } j=0}^{n} \Gamma_{ij}\, e_i(t)\, e_j(s)$ [définie comme en (2.1)] converge uniformément; associant à $\Gamma(t, s)$ les variables aléatoires normales d'espérances nulles $x(t_n, \omega)$ définies sur $\mathcal{D}$ par $E[x(t_n, \omega)\, x(t_m, \omega)] = \Gamma(t_n, t_m)$ et les lignes polygonales $x_n(t_i, \omega) = \sum_{i=0}^{n} \gamma_i(\omega)\, e_i(t)$ telles que $x_n(t_i, \omega) = x(t_i, \omega)$ $(i = 0, 1, \ldots, n)$, on peut en déduire la suite de sommes $y_n(t, \omega) = \sum_{i=0}^{n} a_i(\omega)\, h_i(t)$ égales à dx_n/dt pour t différent de $t_0, t_1, \ldots, t_n$ et de covariances

$$\Lambda_n(t, s) = \sum_{i \text{ et } j=0}^{n} \gamma_{ij}\, h_i(t)\, h_i(s) = \frac{\partial^2 \Gamma_n}{\partial t\, \partial s} \qquad (t \text{ et } s \neq t_0, t_1 \ldots t_n).$$

Utilisant les résultats de 3.1 et 3.2 et les propriétés des covariances, on en déduit :

THÉORÈME 4.1. — *La covariance $\Gamma(t, s)$ définie sur $\mathcal{D}\times\mathcal{D}$ possède la propriété C^2 si et seulement si elle vérifie l'une des conditions équivalentes suivantes :*

(4.1.A) $\lim_{n \to +\infty} \| E^{\frac{1}{2}} (y_{n+k}(t, \omega) - y_n(t, \omega))^2 \| = 0$

et

$$\lim_{n \to +\infty} \| E^{\frac{1}{2}} (y_n(t+0, \omega) - y_n(t-0, \omega))^2 \| = 0;$$

(4.1.B) *il existe une suite q_k telle que*

$$\sum_{k=0}^{+\infty} M'_{q_k} < +\infty \quad \text{et} \quad \sum_{k=0}^{+\infty} N'_{q_k} < +\infty \quad (2).$$

Comparant ce résultat avec le théorème 5.1 de (5), on voit que les conditions de ce dernier théorème impliquaient l'existence et la continuité de $\Lambda(t, s) = (\partial^2\Gamma/\partial t\, \partial s)$.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) La norme utilisée ici est celle de la convergence uniforme sur Δ.

(2) Nous renvoyons à notre Note (4) pour la définition des quantités M'_{qk} et N'_{qk}.

(3) J. Delporte, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1, n° 2, 1964, p. 111-215.

(4) J. Delporte, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 977.

(5) J. Delporte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 780.

(6) A. Haar, *Math. Ann.*, 66, 1909, p. 331-371.

(7) M. Loève, *Probability Theory*, Van Nostrand, New-York, 1962.

(*I. S. E. N.*, 3, *rue François-Baës, Lille, Nord.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur une expression matricielle simple de la fonction* K (x, y) *de Pólya liée au test de Wald.* Note (*) de M. **Jean-Robert Hait**, transmise par M. Léopold Escande.

M. J. Méric [1], étudiant le test binomial de Wald comme un problème de marche au hasard dans le plan, généralise les résultats de Pólya et donne une expression de la fonction $K(x, y)$. Nous exposons dans cette Note une méthode matricielle simple de calcul de $K(x, y)$ qui permet de formuler aisément des expressions exactes des fonctions OC et ASN de ce test.

Le test binomial de Wald peut être représenté par la marche au hasard d'un point échantillon $M(x, y)$ dans la zone d'indécision comprise entre les axes Ox et Oy, la droite D_1 d'équation $ay - bx = k_1$ et la droite D_2 d'équation $ay - bx = -k_2$.

a, $b \geqq a$ entiers positifs; k_1, k_2 positifs. Le point $M(x, y)$ se déplace à chaque tirage d'un pas unité dans le sens de $\overrightarrow{Ox}$ ou $\overrightarrow{Oy}$. Les lignes brisées B_x et B_y, respectivement bord des x et bord des y représentent les chemins extrêmes que peut parcourir $M(x, y)$ sans sortir de la zone d'indécision et peuvent être divisées en tronçons superposables de projection a sur Ox, b sur Oy. Relions B_x et B_y par des segments L_i parallèles à la seconde bissectrice de $\widehat{xOy}$ en déterminant une série de tranches superposables S_i limitées par B_x et B_y d'une part, L_i et L_{i+1} d'autre part.

Appelons A_{i1}, A_{i2}, ..., A_{ir} les positions possibles de $M(x, y)$ sur L_i. Le nombre $N(k, h)$ de chemins possibles pour passer d'un point A_{ik} de L_i à un point $A_{i+1,h}$ de L_{i+1} est indépendant de i.

Soit Δ la matrice carrée d'éléments $\delta_{kh} = N(k, h)$

$$\Delta = \begin{bmatrix} N(1, 1) & N(1, 2) & \ldots & N(1, r) \\ N(2, 1) & N(2, 2) & \ldots & N(2, r) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ N(r, 1) & N(r, 2) & \ldots & N(r, r) \end{bmatrix},$$

Δ est la matrice de passage de la ligne L_i à la ligne L_{i+1}. Le nombre de chemins partant d'un point $A_{,ik}$, passant par $A_{i+1,j}$ et aboutissant au point $A_{i+2,h}$ est égal à $N(k, j)\ N(j, h)$. D'où le nombre de chemins partant de $A_{i,k}$ et aboutissant en $A_{i+2,h}$: $\sum_{j=1}^{r} N(k, j) N(j, h)$. La matrice de passage d'une ligne L_i à une ligne L_{i+2} est donc Δ^2. On vérifie aisément que la matrice de passage d'une ligne L_i à une ligne L_{i+k} est Δ^k.

Soit $L(0, j)$ le nombre de chemins partant de O et aboutissant au point $A_{0,j}$. La matrice ligne $\Lambda = [L(0, 1), L(0, 2), \ldots, L(0, r)]$ représente la matrice de passage du point O à la ligne L_0. D'où la matrice ligne de passage de O à L_k :

$$\Lambda_k = \Lambda\Delta^k.$$

Les coordonnées ξ_0 et η_0 des points de L_0 vérifient $\xi_0 + \eta_0 = N_0$.

Les coordonnées ξ_k et η_k des points de L_k vérifient

$$\xi_k + \eta_k = N_0 + k(a+b).$$

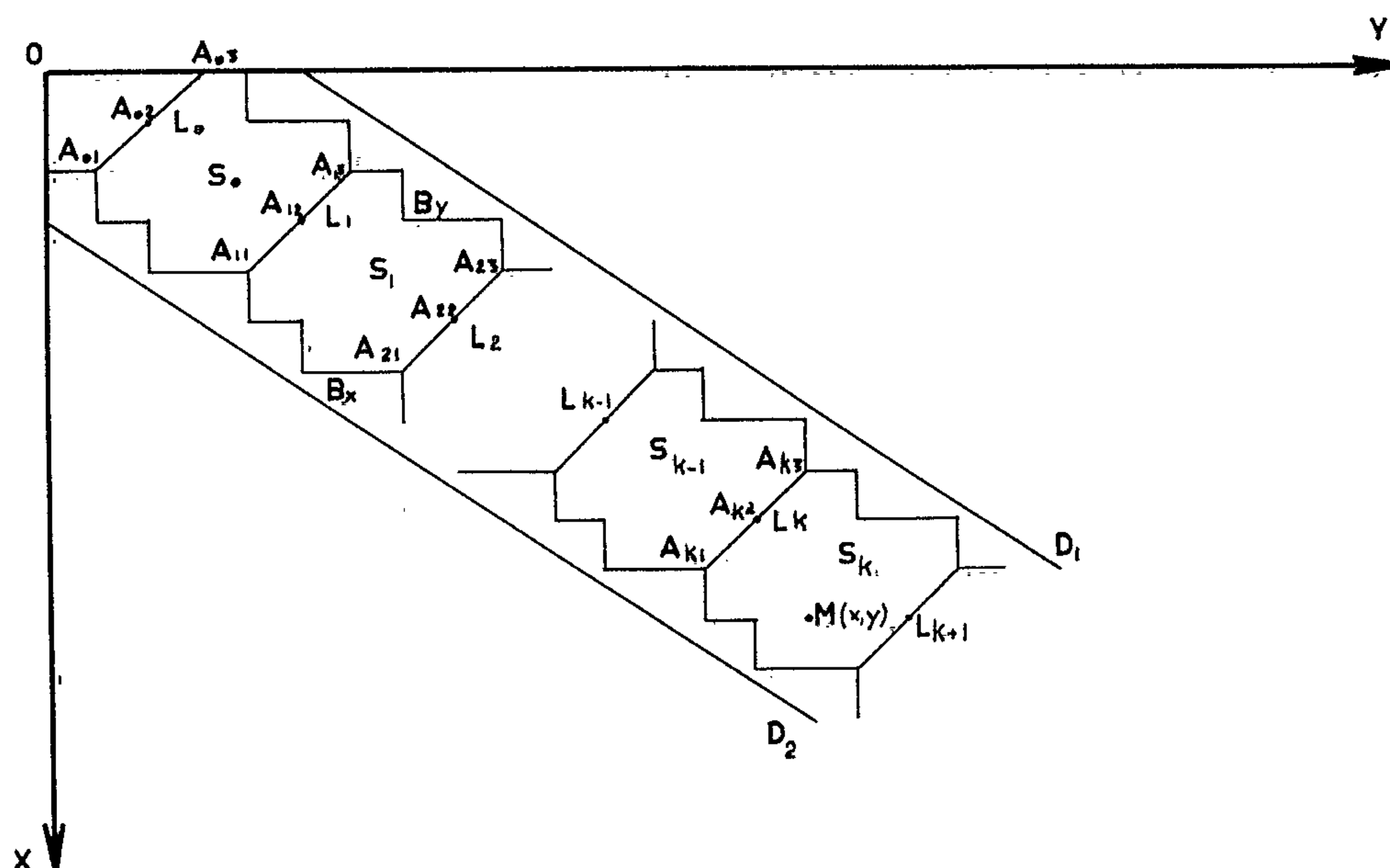
Si $M(x, y) \in S_k$ nous avons la relation

$$N_0 + k(a+b) < x + y \leq N_0 + (k+1)(a+b).$$

Appelons $C(i, M)$ le nombre de chemins partant de $A_{k,i}$ et aboutissant en $M(x, y) \in S_k$. La matrice colonne Γ telle que

$$\Gamma' = [C(1, M), C(2, M), \ldots, C(r, M)]$$

est la matrice de passage de L_k à $M(x, y)$.



Nous en déduisons facilement le nombre de chemins $K(x, y)$ partant de O et aboutissant en $M(x, y) \in S_k$

$$K(x, y) = \Lambda \Delta^k \Gamma.$$

Le calcul direct des éléments des matrices Λ, Δ et Γ est généralement très facile. Cette méthode étend le champ d'application de la méthode de M. J. Méric pratique dans le cas de valeurs faibles de a, b et r et permet d'utiliser au mieux les performances des calculatrices numériques actuelles

D'autre part, nous mettrons en évidence dans une prochaine publication les avantages de cette méthode pour une formulation simple des fonctions OC et ASN du test de Wald.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1255.

(*Service de Mathématiques appliquées, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse.*)

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Recherche expérimentale relative à la précontrainte partielle des poutres fléchies en béton armé.* Note (*) de MM. **Andrej Brenneisen**, **Ferdinand Campus** et **Nicolas Maurice Dehousse**, présentée par M. Albert Caquot.

Une recherche expérimentale relative à des poutres partiellement précontraintes a été effectuée par les signataires à l'Université de Liège.

Elle a consisté en quatre séries d'essais comportant chacune dix poutres rectangulaires.

Toutes les poutres ont été confectionnées et conservées dans des conditions identiques. Le béton, dont les plus gros éléments ne dépassaient pas 8 mm, avait une résistance moyenne de 550 kg/cm² lors des essais. Elles avaient une section rectangulaire de 18×10 cm et une portée entre appuis de 195 cm. Elles étaient fléchies par l'action de deux forces transversales égales et symétriques, distantes de 70 cm. Leur armature a comporté 12 fils d'acier de 3 mm de diamètre, c'est-à-dire que le pourcentage global d'armature était constant et égal à 0,47 %.

Certains de ces fils étaient sans tension préalable; leur position était invariable ($h_a = 15$ cm, *fig.* 1).

Les fils non tendus étaient, soit en acier doux ($R_{ae} = 23,5$ kg/mm²), soit en acier dur de la même nature que ceux des câbles de précontrainte ($R_{ae} = 197$ kg/mm² $= 0,97\ R_{ar}$, allongement de rupture uniformément réparti : 1,45 %).

Les fils préalablement tendus étaient en acier dur et en nombre variable, de telle sorte que le rapport de précontrainte, défini par le rapport à 12 du nombre de fils préalablement tendus, avait l'une des valeurs 0,333; 0,50; 0,667 ou 1,00. La tension initiale des câbles était de 122 kg/mm² (0,6 R_{ar}). Enfin, les câbles de précontrainte étaient, soit excentrés de $e = 3$ cm et situés au-dessus de l'armature non tendue ($h_c = 12$ cm $< h_a$), soit excentrés de $e = 6$ cm et situés au même niveau que les armatures non tendues ($h_c = 15$ cm $= h_a$). Les canaux des câbles ont été injectés après précontrainte au moyen d'une pâte pure de ciment.

Les expériences ont eu pour but de déterminer les variations des moments de fissuration et des moments ultimes en fonction des paramètres variables, pourcentage de précontrainte, excentricité des câbles et nature de l'acier de l'armature non tendue.

Les figures 1 et 2 résument les conditions et les résultats des expériences. Elles comportent quatre lignes différentes correspondant aux quatre séries d'expériences. La figure 1 est relative à la rupture des poutres. On y a représenté par des lignes continues les poutres rompues par écra-

sement du béton et par des lignes interrompues les poutres rompues par insuffisance de l'acier.

On a considéré que la poutre était rompue par le béton lorsque dans la zone comprimée, le béton avait été écrasé sans que l'acier d'armature ait dépassé la limite de sa résistance, et qu'après déchargement, la poutre a presque repris sa forme initiale.

On a considéré la rupture comme due à l'acier lorsque le béton dans la zone comprimée n'a pas été écrasé, mais que les fils de l'armature ont été cassés ou déformés plastiquement dans l'acier doux.

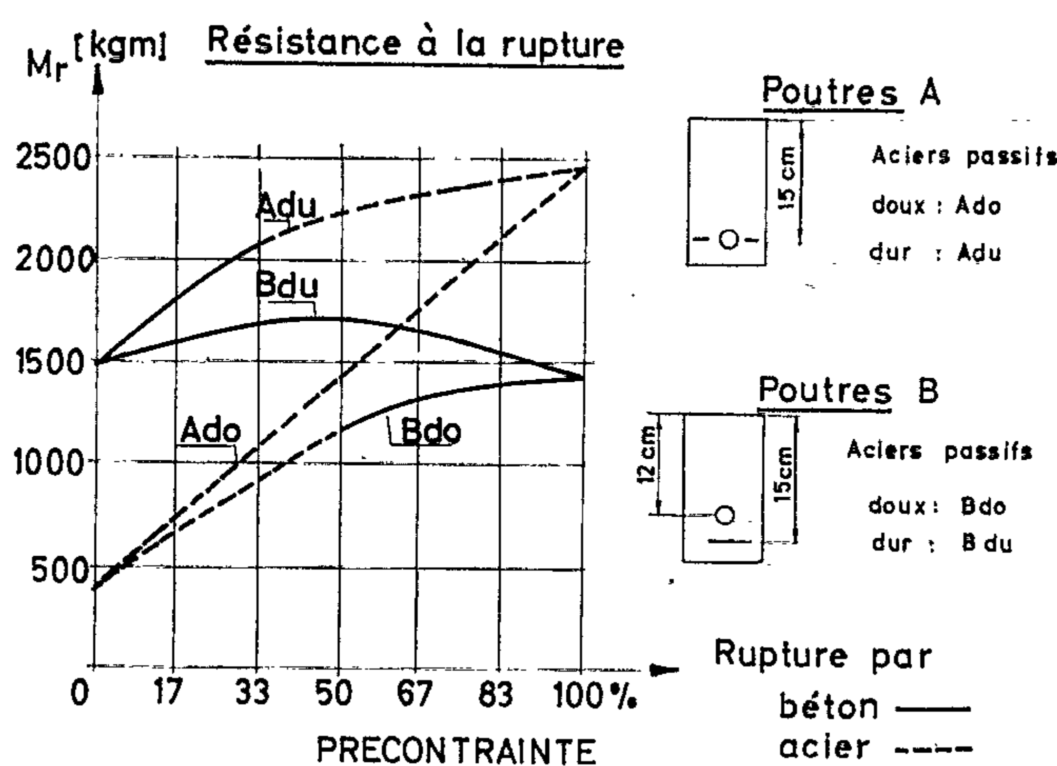


Fig. 1.

L'examen de la figure 1 permet de faire les remarques suivantes :

1° L'augmentation du pourcentage des fils tendus fait augmenter la capacité portante des poutres dans tous les cas et produit dans certains cas un changement du mode de rupture;

2° Le déplacement de la position des câbles du bord du noyau central au niveau de l'armature non tendue élève la valeur du moment ultime et, dans les circonstances rencontrées, transforme simultanément la rupture par écrasement du béton en rupture par l'acier;

3° Le remplacement des fils doux d'armature non tendue par des fils en acier dur conduit à une augmentation du moment de rupture de la poutre. Dans les poutres non précontraintes et dans les poutres avec 1/3 des fils tendus, le remplacement de l'acier doux par l'acier dur provoque le changement en rupture par écrasement du béton de la rupture autrement due à l'acier.

Dans les conditions où les essais furent effectués, les valeurs des moments ultimes des poutres rompues par écrasement du béton se situent entre les valeurs des moments des ruptures par l'acier; supérieures à celles de l'acier ordinaire A 37, inférieures à celles de l'acier dur.

Les variations du mode de rupture peuvent être expliquées comme suit :

— la rupture se produit après l'épuisement de la déformation disponible d'un des éléments entrant dans la composition de la poutre;

— la précontrainte très excentrée augmente la capacité de déformation de la zone supérieure du béton et réduit celle de l'acier tendu par l'utilisation partielle des déformations disponibles résultant de la mise en précontrainte;

— le remplacement de l'armature en acier doux par les fils d'acier dur, augmentant l'énergie disponible de l'armature dans le cas des poutres simplement armées sans précontrainte, a permis d'atteindre la limite de déformabilité du béton comprimé sans rupture de l'acier.

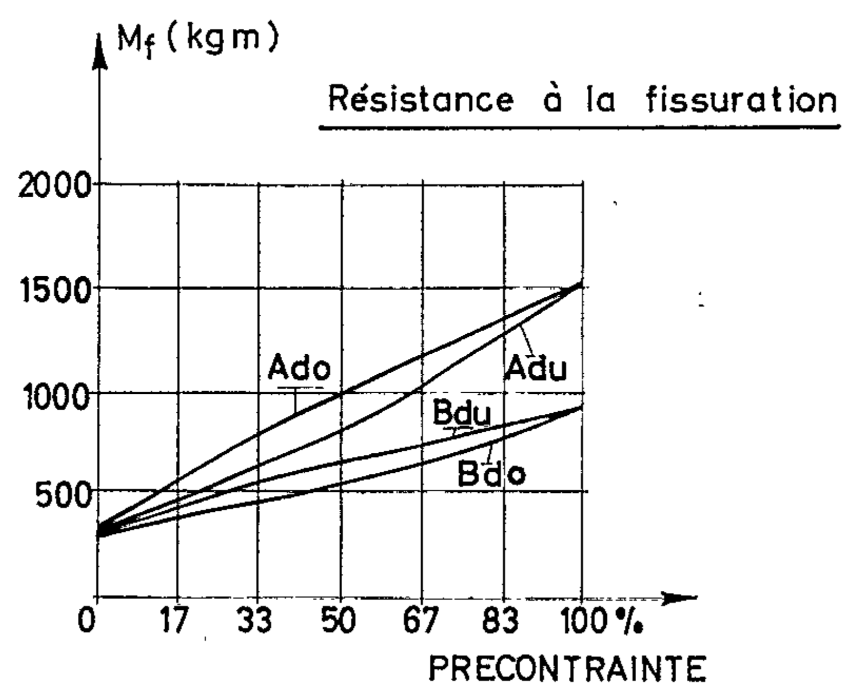


Fig. 2.
Symboles : *voir* la figure 1.

Dans les conditions où les essais furent effectués, l'augmentation de l'excentricité des câbles de précontrainte a permis au béton de la zone supérieure de la poutre de supporter une compression plus élevée grâce à la mise en traction initiale de cette zone; cela a entraîné une rupture des fils d'armature avant celle du béton, tandis que dans les poutres à petites excentricités, le contraire se produisait et sous une sollicitation moins élevée.

Ce phénomène est caractéristique dans la quatrième série d'expériences, où la traction initiale des fils tendus d'acier dur à forte excentricité a provoqué une telle augmentation de la capacité énergétique du béton de la zone supérieure que la poutre soumise à une charge plus élevée périt par l'acier, alors que dans la poutre ayant la même armature, mais sans précontrainte, la limite de la capacité portante était due à la zone comprimée du béton.

En raisonnant de cette manière, on peut présumer la possibilité d'une rupture mixte, ou dans le béton, sous une charge encore plus grande que celle admise par les poutres complètement précontraintes à excentricité de 6 cm, en réalisant des conditions permettant d'utiliser toute la

déformabilité disponible de la zone comprimée avant dépassement de la limite d'allongement des câbles.

Il faudrait à cet effet pouvoir disposer de fils ayant un plus grand allongement de rupture uniformément réparti ou diminuer leur tension initiale.

Les valeurs des moments de fissuration représentés à la figure 2 permettent d'énoncer les observations suivantes :

1° les moments de fissuration des poutres sont proportionnellement croissants à la compression initiale de la zone inférieure de la poutre; ils augmentent avec le pourcentage de la précontrainte et cette augmentation est d'autant plus rapide que l'excentricité des câbles est plus grande;

2° la nature de l'acier de l'armature non tendue, dure ou douce, n'a pas d'influence importante sur les valeurs des moments de fissuration des poutres essayées.

(*) Séance du 22 février 1965.

(*Université de Liège, 6, quai Banning.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude théorique, au voisinage de la résonance, des oscillations forcées d'une colonne de liquide pesant, visqueux et électroconducteur en présence d'un champ magnétique transversal.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse**, **François Dorlhac** et **Yves Poirier**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude théorique, au voisinage de la résonance, des oscillations forcées, laminaires et sinusoïdales, d'une colonne de liquide pesant, visqueux et électroconducteur, évoluant entre plans parallèles, indéfinis et verticaux, soumise à l'action d'un champ magnétique transversal. Courbes traduisant les variations de l'amplitude des oscillations de la colonne de liquide pour diverses valeurs des paramètres fondamentaux.

Soit une colonne de liquide pesant, visqueux et électroconducteur oscillant sous les actions conjuguées du champ de pesanteur et d'un gradient de pression longitudinal de forme sinusoïdale $p_0 \sin\omega t$. Ces oscillations sont supposées s'effectuer entre deux plans verticaux, parallèles et indéfinis, séparés par une distance $2h$, et en présence d'un champ magnétique H uniforme et normal aux plans.

En désignant par l la longueur de la colonne oscillante et par x l'abscisse d'un point d'une section droite de l'écoulement, comptée sur un axe $\overrightarrow{Ox}$ parallèle au champ, à partir d'une origine O fixée à mi-distance des deux plans qui limitent le mouvement, l'équation de ce dernier peut s'écrire :

$$(1) \qquad \frac{\partial v}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{\sigma\mu^2 H^2}{\rho}\left[v - \frac{1}{2h}\int_{-h}^{+h} v\,dx\right] - \frac{p_0}{\rho}\sin\omega t - \frac{2g}{l}z.$$

Dans cette équation, v représente la vitesse du liquide au point d'abscisse x, z la cote de la surface libre mesurée à partir du plan horizontal défini par la position d'équilibre de la colonne en l'absence du gradient de pression, ν, ρ et σ désignant respectivement la viscosité cinématique, la masse volumique et la conductivité électrique du liquide.

Nous simplifierons la résolution de l'équation (1) en admettant, ce qui sera confirmé par une étude expérimentale qui fera l'objet d'une Note ultérieure, que la surface libre (ménisque) se déplace avec une vitesse égale à la vitesse moyenne $v_m(t)$ de l'écoulement dans une section droite. On peut alors poser :

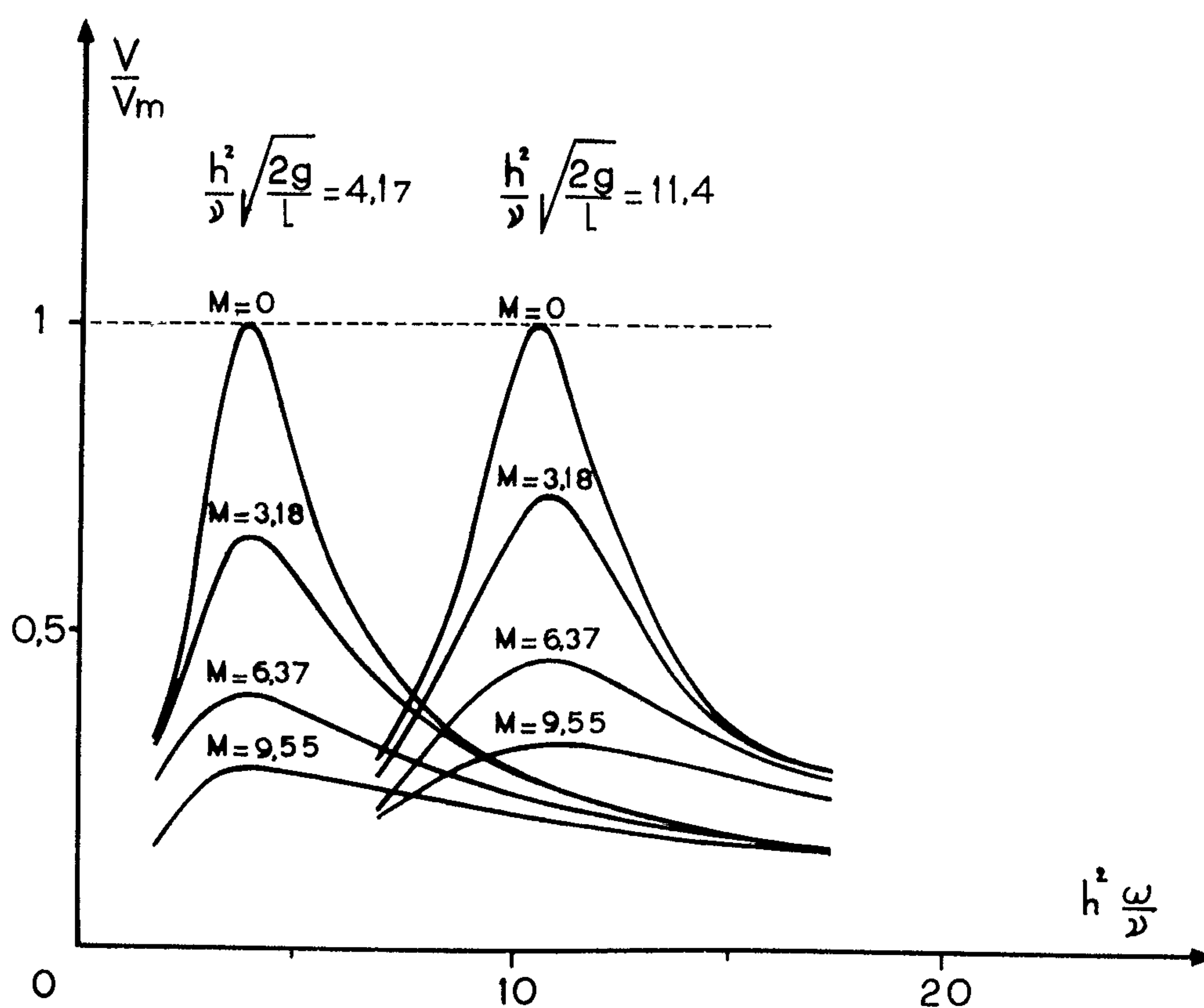
$$(1) \qquad z = \frac{1}{2h}\int_{-h}^{+h}\left(\int_0^t v(x, t)\,dt\right)dx.$$

Dans ces conditions, l'équation (1) peut se résoudre en utilisant les méthodes du calcul symbolique. Si $u(q, x)$ désigne l'image $q\int_0^\infty e^{-qt}v(x, t)\,dt$

de $v\,(x,\,t)$, l'équation image de (1) peut s'écrire :

$$(2)\qquad \frac{d^2u}{dx^2}-\left(\frac{q}{\nu}+\frac{M^2}{h^2}\right)u=\frac{p_0\,q\,\omega}{\rho\nu\,(q^2+\omega^2)}+\psi\left[\frac{2g}{\nu l q}-\frac{M^2}{h^2}\right],$$

ψ désignant l'image $1/2\,h\int_{-h}^{+h}u(q,\,x)\,dx$ de la vitesse moyenne.



Compte tenu des conditions aux limites ($u=0$ pour $x=\pm h$), l'intégration de (2) permet d'obtenir en particulier la forme de la fonction ψ. Il vient :

$$\psi=-\frac{p_0\,\omega h^2}{\rho\nu}\,\frac{\dfrac{q}{q^2+\omega^2}\left[1-\dfrac{\operatorname{th}\alpha h}{\alpha h}\right]}{q^2h^2\left[1+\dfrac{1}{\alpha^2}\left(\dfrac{2g}{\nu l q}-\dfrac{M^2}{h^2}\right)\left(1-\dfrac{\operatorname{th}\alpha h}{\alpha h}\right)\right]},$$

expression dans laquelle on représente par la notation habituelle $M=\mu H h\,(\sigma/\eta)^{1/2}$ le nombre de Hartmann, α étant défini par la relation :

$$\alpha^2=\frac{q}{\nu}+\frac{M^2}{h^2}.$$

Si l'on fait abstraction du mouvement transitoire du liquide entre l'instant $t=0$ et celui où les oscillations définitives sont complètement établies, la vitesse moyenne v_m prend alors la forme d'une fonction

sinusoïdale $V \sin(\omega t - \varphi)$. Les règles du calcul symbolique permettent ensuite de calculer les expressions de l'amplitude V et du déphasage φ. C'est ainsi qu'on obtient pour V la valeur suivante

$$V = \frac{p_0 h^2}{\nu \rho} \sqrt{K^2 + L^2}$$

avec

$$K + iL = \frac{i}{\dfrac{M^2 + i\dfrac{\omega h^2}{\nu}}{1 - \dfrac{\text{th}\sqrt{M^2 + i\dfrac{\omega h^2}{\nu}}}{\sqrt{M^2 + i\dfrac{\omega h^2}{\nu}}}} - \left[i\dfrac{\left(\dfrac{h^2}{\nu}\sqrt{\dfrac{2g}{l}}\right)^2}{\dfrac{\omega h^2}{\nu}} + M^2 \right]}.$$

Cette expression de V fait naturellement apparaître, en plus du nombre de Hartmann, les deux paramètres sans dimensions $h^2 \omega / \nu$ et $h^2 \sqrt{2g/l}/\nu$, d'origine purement mécanique.

Sur la figure sont représentés deux réseaux de courbes qui correspondent aux deux valeurs 4,17 et 11,4 du paramètre $h^2 \sqrt{2g/l}/\nu$ et qui traduisent, pour des champs magnétiques différents, les variations, en fonction de $h^2 \omega / \nu$, du quotient V/V_m de l'amplitude V des oscillations par la valeur maximale V_m de cette amplitude en l'absence de champ magnétique. Ces courbes montrent bien que l'effet du champ magnétique consiste principalement en une réduction de l'amplitude des oscillations du liquide, associée à une diminution de l'acuité de la résonance. Il est à remarquer, toutefois, que la valeur du paramètre $h^2 \omega / \nu$ correspondant à la résonance ne paraît pas modifiée, tout au moins d'une façon appréciable, par l'action du champ magnétique.

(*) Séance du 22 février 1965.

(Laboratoire de Physique, Centre d'Enseignement Supérieur Scientifique, Avignon.)

ASTROPHYSIQUE. — *Raies et bandes interstellaires dans le spectre de l'étoile* BD 62°2210. Note (*) de M. **Nguyen-Huu-Doan**, présentée par M. Jean Dufay.

L'étoile fortement rougie BD + 62°2210 montre des raies et des bandes interstellaires intenses. On a mesuré les largeurs équivalentes des raies K de Ca II, D_1 et D_2 du sodium et des bandes 4 430, 5 780 et 6 284 Å.

L'étoile BD + 62°2210 ($\alpha = 23$ h 14 m, $\delta = +62°56',1900$) est une supergéante du type B9Ia. Elle présente un excès de couleur $E_{(B-V)} = 1,21$ magn dans le système de Johnson et Morgan (1) et une des plus fortes polarisations connues : $p = 7\,\%$ (1), mesurée pour plusieurs longueurs d'onde par L. et M. T. Martel (2).

Nous avons étudié son spectre à l'Observatoire de Haute Provence de 3 600 à 6 400 Å avec le spectrographe à un prisme monté au foyer Newton du télescope de 120 cm (dispersion : 358 Å/mm à H_α, 119 Å/mm à H_β, 76 Å/mm à H_γ) et avec les spectrographes à réseau au foyer Coudé du télescope de 193 cm (50 et 39 Å/mm). Les clichés, étalonnés photométriquement, ont été enregistrés avec le microphotomètre Chalonge de l'Observatoire de Lyon.

Raies d'absorption stellaires. — Les raies de Balmer sont identifiées, jusqu'à H_{14} et les principales raies de l'hélium neutre ainsi que de Mg II et Si II sont très apparentes. Leur déplacement vers le violet conduit à la valeur moyenne $\Delta\lambda/\lambda = -12.10^{-5}$ et, compte tenu de la vitesse orbitale de la Terre, correspond à la vitesse radiale héliocentrique $V_r = -22,5$ km/s. En admettant que cette vitesse provient uniquement de la rotation galactique, on en tire la distance au Soleil $r = 2\,090$ pc en prenant pour la constante de Oort A = 0,015 km/s et par parsec. Ce résultat s'accorde bien avec celui qui résulte de la relation

$$5 \log r = 5 + m_v - M_v - 3\,E_{(B-V)}.$$

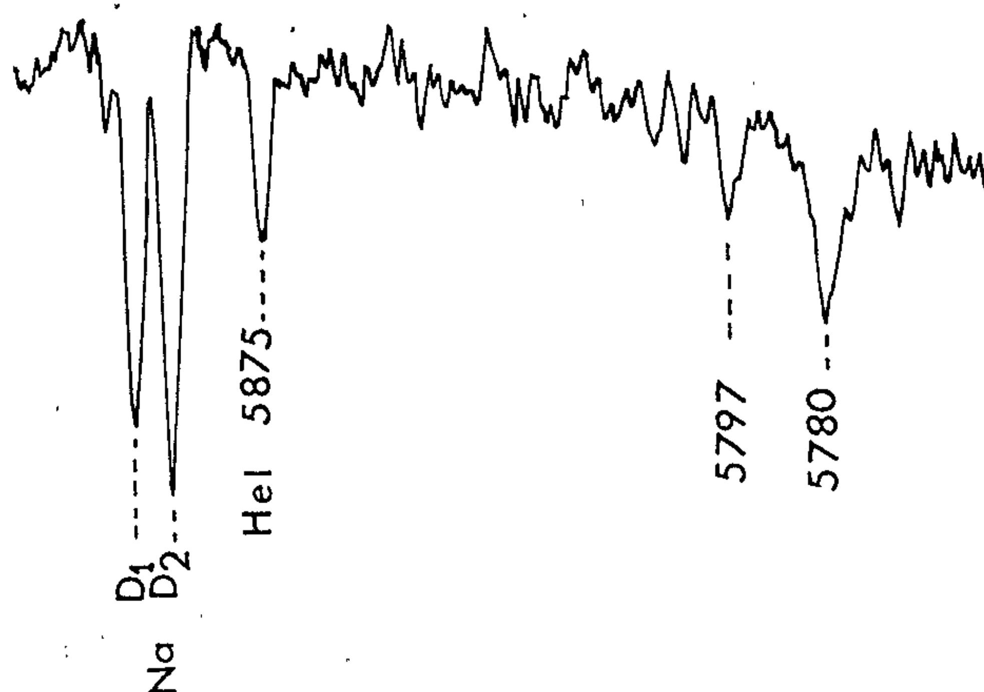


Fig. 1. — Enregistrement montrant les raies D et les bandes 5 780 et 5 797 Å.

Avec $m_v = 8{,}42$, $M_v = -6{,}9$, $E_{(B-V)} = 1{,}21$ magn, on obtient en effet $r = 2180$ pc.

Raies interstellaires. — La vitesse radiale héliocentrique mesurée sur les raies interstellaires K de Ca II, D_1 et D_2 de Na I, est d'autre part $V_r = +43{,}5$ km/s.

La raie H est inséparable de la raie H_ε qu'elle renforce visiblement. La raie K stellaire est certainement très faible, comme le montre l'étoile de comparaison BD + 60° 186 de même type. En négligeant son influence

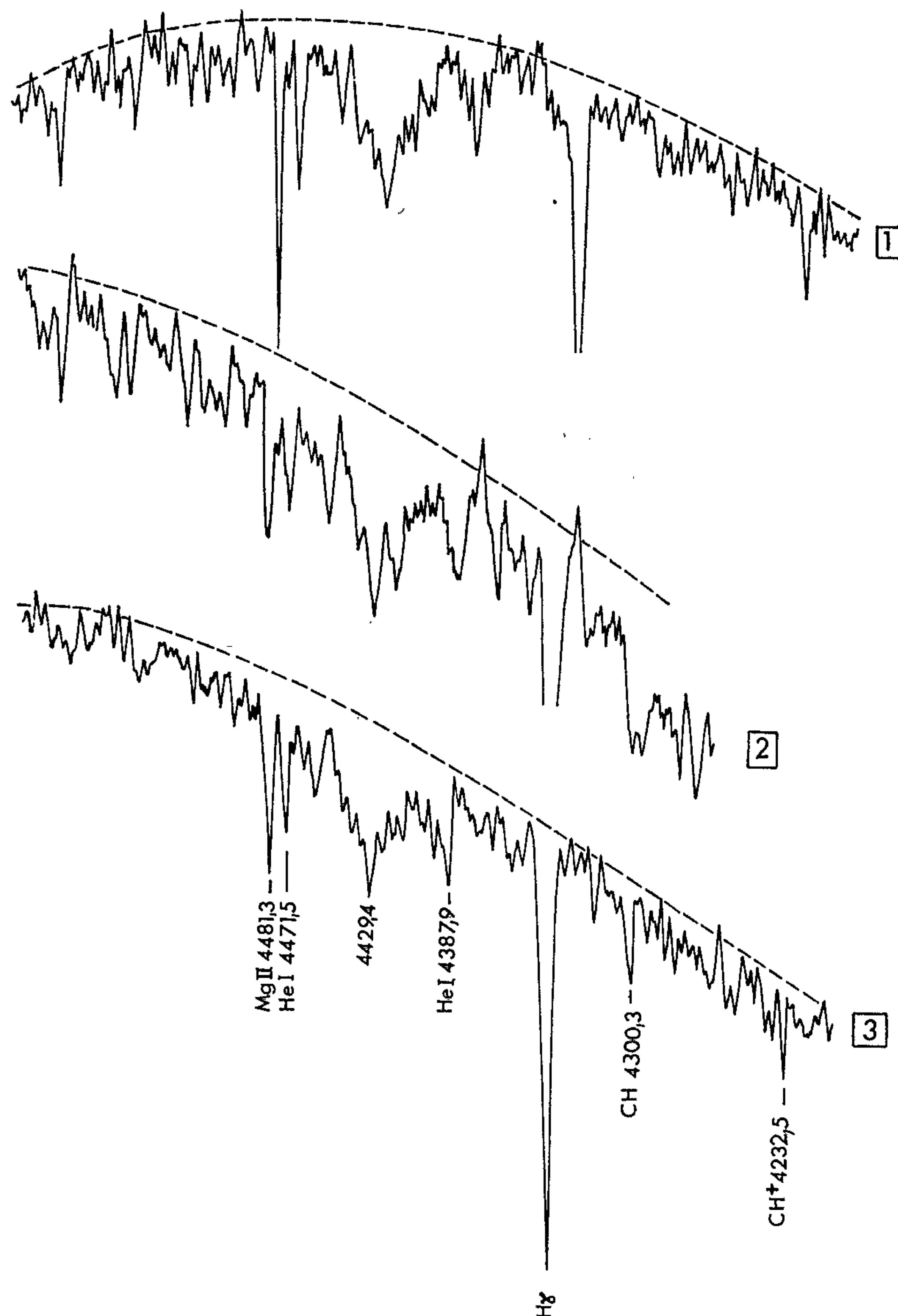


Fig. 2. — Enregistrements montrant la bande 4 430 Å et les raies interstellaires de CH et CH+.
1. Spectrographe à réseau, dispersion 39 Å/mm, émulsion II *aO*.
2. Spectrographe à réseau, dispersion 50 Å/mm, émulsion 103 *aF*.
3. Spectrographe à prisme, émulsion II *aO*.

nous mesurons la limite supérieure de la largeur équivalente de la raie interstellaire $w < 1,16$ Å.

Les raies D_1 et D_2 du sodium, bien séparées avec le spectrographe à réseau (*fig.* 1) sont très intenses et les largeurs équivalentes mesurées sont : pour D_1, 1,1 Å; pour D_2, 1,3 Å. Nous pensons que nos mesures ne sont pas affectées par les bandes d'absorption telluriques de H_2O car

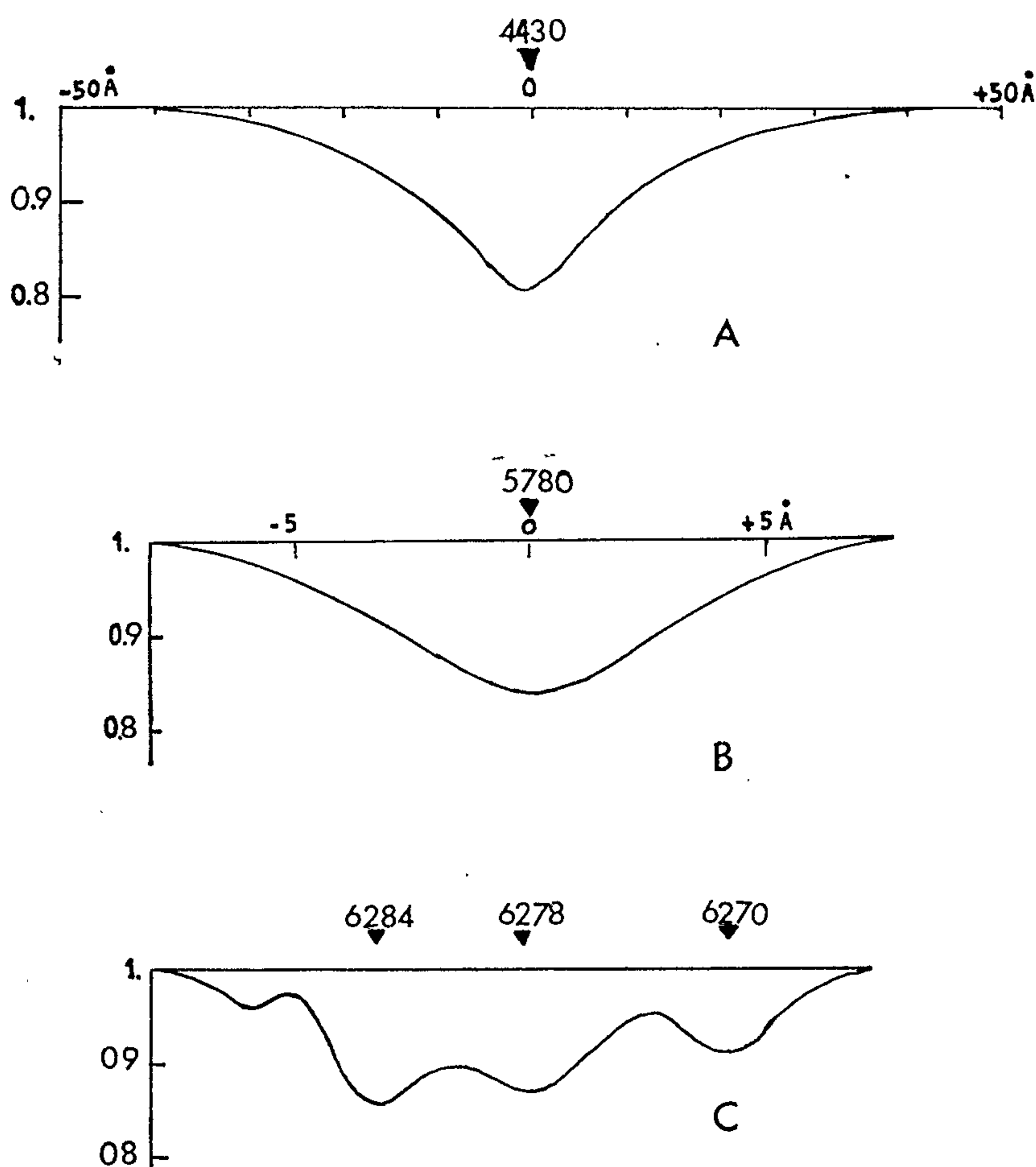


Fig. 3. — Structure de quelques bandes interstellaires.

l'observation a été faite au zénith par ciel clair. Le rapport des intensités D_2/D_1 est donc voisin de 1,2 et paraît normal en raison de la grande intensité des raies, car ce rapport tend vers 1 quand le nombre des atomes absorbants est grand, la raie D_2 étant alors saturée.

Nous retrouvons bien dans l'ordre des intensités décroissantes : $D_2 > D_1 > K$ en accord avec d'autres observateurs, notamment C. S. Beals [3].

Les spectres montrent aussi les raies 4300,3 de CH et 4232,3 de CH^+ (*fig.* 2) trop faibles pour que leur largeur équivalente puisse être mesurée.

Bandes interstellaires. — La bande 4430 (*fig.* 2) semble présenter une structure complexe Sa largeur *totale* est de l'ordre de 80 à 100 Å, sa largeur équivalente est voisine de 3,5 Å (*fig.* 3). Au centre l'intensité mesurée vaut 82 % du spectre continu. Vers le centre de la bande, on distingue une absorption fine à environ 4429 Å, peut-être attribuable à la raie Mg II 4428,0 Å (?). Les indentations plus faibles qui entourent cette pointe, visible sur plusieurs clichés, ne résultent peut-être pas de la granulation des plaques. Enfin la bande est bordée de deux autres plus faibles à 4390 et 4480 Å dont l'existence pourrait être réelle.

Les bandes 4760 et 4890 sont faibles et moins larges que dans les étoiles étudiées par R. Wilson ([4]).

La bande 5780 est relativement étroite (environ 15 Å) et sa largeur équivalente est 1,3 Å (*fig.* 1 et 3).

Les bandes 5797 et 6180 signalées respectivement par P. W. Merril ([5]) et par Wilson ([4]) sont présentes mais faibles (*fig.* 1).

Enfin la bande 6284 Å (*fig.* 1 et 3) étant contaminée par la bande tellurique 6278 Å de O_2, on ne peut donner qu'une limite supérieure de sa largeur équivalente $w < 1,3$ Å.

L'excès de couleur $E_{(B-V)} = 1,21$ du système de Johnson et Morgan correspond sensiblement à l'excès de couleur $E_1 = 0,6$ magn de l'échelle de Stebbins et Whi ford. Or les graphiques tracés par D. Duke ([6]) et plus récemment par R. Stoeckly et R. Dressler ([7]) font prévoir pour $E_1 = 0,60$ une profondeur centrale de 18 % et une largeur équivalente de 3,5 à 4430 Å. Ce sont les valeurs trouvées ici pour l'étoile BD + 62°2210. Celle-ci paraît donc bien vérifier la corrélation générale existant entre l'absorption interstellaire et l'intensité de la bande 4430 Å.

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) W. A. HILTNER, *Astrophys. J.*, supplement series, 2, p. 389-462.
([2]) *Ann. Astrophys.*, 27, 1964, p. 203-218.
([3]) *Monthly Notices*, 94, 1934, p. 664.
([4]) *Astrophys. J.*, 128, 1958, p. 57.
([5]) *Astrophys. J.*, 83, 1936, p. 126.
([6]) *Astrophys. J.*, 113, 1951, p. 100.
([7]) *Astrophys. J.*, 139, 1964, p. 240.

(*Observatoire de Lyon, Saint-Genis-Laval, Rhône* et *Observatoire de Haute Provence, Saint-Michel-l'Observatoire, Basses-Alpes.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur une définition intrinsèque de la distribution* $\Delta^{(1)}$. Note (*) de M. **Guy Rideau**, présentée par M. André Lichnerowicz.

$\Delta^{(1)}$ est déterminée par sa symétrie, le caractère défini positif de la norme qu'elle définit et la formule (4).

1. Δ étant la distribution solution de

$$(1)\qquad (\square + m^2)\Delta = 0$$

déterminée par les conditions initiales

$$(2)\qquad \Delta(0, \vec{x}) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial x_0}\Delta(0, \vec{x}) = +\,\delta(\vec{x}),$$

la distribution $\Delta^{(1)}$ est définie par [1]

$$(3)\qquad \Delta^{\pm} = \frac{1}{2}(\Delta \mp i\Delta^{(1)}),$$

Δ^+ et Δ^- étant respectivement les parties à fréquences positives et négatives de Δ.

$\Delta^{(1)}$ est une solution de (1) symétrique en x_0 et $\vec{x}$ séparément. De plus, d'après les propriétés de Δ et $\Delta^{\pm}$, on établit la relation [2]

$$(4)\qquad \int_\sigma d\omega(x')\, n'_\mu \left\{ \Delta^{(1)}(x - x') \frac{\partial}{\partial x'_\mu} \Delta^{(1)}(x' - y) - \left(\frac{\partial}{\partial x'_\mu} \Delta^{(1)}(x - x') \right) \Delta^{(1)}(x' - y) \right\} = -\,\Delta(x - y),$$

la surface σ est du genre espace, $d\omega(x')$ est son élément d'aire et n'_μ sa normale en x'; $\Delta^{(1)}$ vérifiant (1), le premier membre de (4) peut être intégré sur n'importe quelle surface σ, entre autres, le plan $x'_0 = 0$.

2. Pour obtenir une définition intrinsèque de $\Delta^{(1)}$, qui ne fasse pas intervenir la décomposition de Δ en parties à fréquences positives et négatives, il est tentant de postuler que, d'une part $\Delta^{(1)}$ est une solution de (1), et que d'autre part, elle vérifie (4). Mais $i\Delta$ vérifiant aussi bien (1) et (4), il est immédiat que ces conditions sont insuffisantes. Nous postulerons donc d'emblée les propriétés de symétrie de $\Delta^{(1)}$, ce qui élimine la solution $i\Delta$. Tenant compte de cette hypothèse, écrivant que $\Delta^{(1)}$ est solution de (1) et recourant à la transformation de Fourier, nous avons

$$(5)\qquad \Delta^{(1)} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k\, \alpha(\vec{k}) \cos(\vec{k}.\vec{x} - \omega_k x_0), \qquad \omega_k = \sqrt{\vec{k}^2 + m^2},$$

$\alpha(\vec{k})$ étant une fonction paire.

Nous déterminerons $\alpha(\vec{k})$ en reportant (5) dans (4) et en tenant compte de

$$(6) \qquad \Delta(x) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\vec{k}.\vec{x}} \frac{\sin \omega_k x_0}{\omega_k} d^3 k.$$

Il vient, tous calculs faits,

$$(7) \qquad \alpha(\vec{k})^2 = \frac{1}{\omega_k^2}.$$

Ce résultat montre que l'hypothèse supplémentaire de la symétrie ne suffit pas à déterminer complètement $\Delta^{(1)}$ à partir de (1) et (4), puisque le signe de $\alpha(k)$ nous reste inconnu et que nous n'avons nulle raison de le supposer toujours le même.

3. Nous rappellerons maintenant que la forme hermitienne

$$(8) \qquad (f, g) = i\int_{x_0=0} d^3 x \left[\frac{\partial \bar{f}}{\partial x_0} g(x) - \bar{f}(x)\frac{\partial g}{\partial x_0}\right]$$

définit un produit scalaire sur les solutions de (1) à fréquence positive ([1]). Or, d'après (3), une telle solution vérifie

$$(9) \qquad f(x) = -i\int_{y_0=x_0} d^3 y\, \Delta^{(1)}(x-y)\frac{\partial f}{\partial y_0}.$$

Cette relation implique, en tenant compte de la symétrie de $\Delta^{(1)}$,

$$(10) \qquad (f, f) = 2\int_{x_0=y_0=0} \frac{\partial \bar{f}(x)}{\partial x_0}\Delta^{(1)}(x-y)\frac{\partial f(y)}{\partial y_0} d^3 x\, d^3 y$$
$$= \frac{2}{(2\pi)^3}\int d^3 k\, \alpha(\vec{k}) \left|\int_{y_0=0} d^3 y\, e^{-i\vec{k}.\vec{y}}\frac{\partial f(y)}{\partial y_0}\right|^2$$

pour toute solution f à fréquence positive de (1). Mais la fonction $\partial f(y)/\partial y_0$ est alors arbitraire; de même, sa transformée de Fourier. Le dernier terme de (10) n'est donc défini positif que si $\alpha(\vec{k})$ est positif presque partout, et cette condition, jointe à (7) détermine complètement $\alpha(\vec{k})$.

4. Bien évidemment, l'analyse qui précède n'offre qu'un intérêt très relatif dans le cas habituel, où l'analyse de Fourier conduit directement à Δ^+. Mais, elle pourrait, par contre, se révéler utile dans la quantification du champ de gravitation ou d'un champ tensoriel ou spinoriel soumis à un champ de gravitation. La courbure de l'espace rend dans ce cas inapplicable la technique de Fourier et s'il est relativement facile d'introduire alors l'analogue de la fonction Δ ([3]) les notions de parties à fréquences positives ou négatives sont sans signification. La construction d'une fonction $\Delta^{(1)}$ satisfaisant aux conditions des paragraphes précédents permettrait de tourner cette difficulté. Cependant, on doit signaler que si les conditions de positivité et de symétries sont de caractère local,

il n'en est pas de même de la condition (4) qui, d'une part suppose implicitement l'existence de sections globales du genre espace et, d'autre part, un comportement convenable de $\Delta^{(1)}$ à l'infini de telles sections [4]. Il y a, semble-t-il, plus qu'une difficulté technique puisqu'alors la définition d'opérateurs de création et d'annihilation dans un domaine si restreint soit-il ne serait possible qu'en tenant compte de l'ensemble des propriétés spatio-temporelles de l'univers.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) SCHWEBER, *Introduction to relativistic quantum field theory*, chap. 3, 7 et 13.

(2) LICHNEROWICZ, Communication privée et *Actes du Congrès de Relativité*, Varsovie, 1962, p. 186-187.

(3) LICHNEROWICZ, *Propagateurs et commutateurs en Relativité générale*, Publ. Math. Inst. Hautes Études Sc., Paris, 1965.

(4) COMBET, Séminaire de Relativité générale, 23 janvier 1965, Institut Henri Poincaré.

(17, *rue du Chariot d'Or, Lagny, Seine-et-Marne.*)

RELATIVITÉ. — *Tenseurs conservatifs sur* V_4 *pour certains schémas « champ électromagnétique pur » de la Relativité générale.* Note (*) de M. **Éric Lehman**, présentée par M. André Lichnerowicz.

1. Étude sur V_4 :

a. Considérons la variété V_4 de la relativité générale dans le cas d'un schéma « champ électromagnétique pur ». Les équations d'Einstein s'écrivent :

(1) $$R_{al} = \chi \tau_{al} \quad (a, \ldots, \text{tout indice latin} = 0, 1, 2, 3),$$

où R_{al} est le tenseur de Ricci, τ_{al} le tenseur de Maxwell, χ une constante. Nous supposons que le tenseur de courbure $R_{ab,lm}$ est singulier, c'est-à-dire qu'il existe un vecteur isotrope l et un tenseur b tels que :

(2) $$R_{ab,lm} = \oint_{a,l,b,m} b_{al} l_b l_m, \qquad b_{al} = b_{la}, \qquad l^a b_{al} = 0,$$

où $\oint_{a,l,b,m}$ est défini par

$$\oint_{a,l,b,m} f(a, l, b, m) = f(a, l, b, m) - f(l, b, m, a) + f(b, m, a, l) - f(m, a, l, b)$$

(1) entraîne alors ([1]) que le champ électromagnétique F est singulier de même vecteur fondamental isotrope l, c'est-à-dire qu'il existe un vecteur φ tel que :

(3) $$F_{ab} = l_a \varphi_b - l_b \varphi_a, \qquad l_a \varphi^a = 0.$$

Lichnerowicz a appelé cet état : *radiation totale pure.*

b. Tenseur de Bel. — Il est défini [([1]) et ([2])] par

$$T^{ab,lm} = \frac{1}{4}[R^{ar,ls} R^{b}{}_{r,}{}^{m}{}_{s} + (\star R)^{ar,ls} (\star R)^{b}{}_{r,}{}^{m}{}_{s} + (R\star)^{ar,ls} (R\star)^{b}{}_{r,}{}^{m}{}_{s} + (\star R \star)^{ar,ls} (\star R \star)^{b}{}_{r,}{}^{m}{}_{s}]$$

(où $\star$ désigne l'opération d'adjonction à gauche ou à droite); si $R_{ab,lm}$ est singulier (2), il s'écrit

(4) $$T^{ab,lm} = b_{ij} b^{ij} l^a l^b l^l l^m.$$

Lichnerowicz ([3]) a montré que dans les hypothèses 1 *a*, le tenseur $T^{ab,lm} R^{ab} R^{lm}$ était conservatif, soit :

(5) $$\nabla_a[(b_{ij} b^{ij} - \chi^2 (\varphi_i \varphi^i)^2) l^a] = 0.$$

2. Étude sur V_5 :

a. Sur la variété V_5 de la théorie Kaluza-Klein, dont les trajectoires d'isométrie globales sont les trajectoires du vecteur ξ, de métrique $(+ - - -)$, désignons par $R'_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ le tenseur de courbure ($\alpha, \beta, \ldots$, tout indice grec $= 0, 1, 2, 3, 4$). On sait qu'il existe des repères adaptés $(e_4 = \lambda\xi)$,

tels qu'on ait les formules de projection sur $x^4 = 0$ homéomorphe à V_4 :

$$(6)\quad \begin{cases} R'_{ab,lm} = R_{ab,lm} + \frac{\chi}{4}(2F_{ab}F_{lm} + F_{al}F_{bm} - F_{am}F_{bl}), \\ R'_{4b,lm} = \frac{\beta}{2}\nabla_l F_{ab}, \\ R'_{a4,l4} = \frac{\beta^2}{4} F_{al}F_l{}^l, \end{cases}$$

où β est une constante et $F_{ij} = \beta^{-1}(\partial_i g_{4j} - \partial_j g_{4i})$; ($g_{\alpha\beta}$ tenseur métrique de V_5). De ces formules (6) on déduit que l'équation $R_{\alpha\beta} = 0$ (on choisit β tel que $\beta^2 = 2\chi$), décrit un schéma « champ électromagnétique pur », où de plus $\psi = (1/2) F_{ij}F^{ij} = 0$.

b. Tenseur de Bel. — Nous pouvons définir un tenseur de Bel sur V_5 par :

$$T'^{\alpha\beta,\lambda\mu} = \frac{1}{2}\Big[R'^{\alpha\rho,\lambda\sigma}R'^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma} - \frac{1}{2}(\star R')^{\alpha\tau\rho,\lambda\sigma}(\star R')^{\beta}{}_{\tau\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma}$$
$$- \frac{1}{2}(R'\star)^{\alpha\rho,\lambda\sigma\pi}(R'\star)^{\beta}{}_{\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma\pi} + \frac{1}{4}(\star R'\star)^{\alpha\tau\rho,\lambda\sigma\pi}(\star R'\star)^{\beta}{}_{\tau\rho,}{}^{\mu}{}_{\sigma\pi}\Big].$$

Si $R_{\alpha\beta} = 0$, ce tenseur est conservatif (∇' désignant la dérivation covariante sur V_5) :

$$(7)\quad \nabla'_{\alpha} T'^{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0.$$

Si $R'_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ est singulier,

$$(8)\quad T'^{\alpha\beta,\lambda\mu} = (b'_{\rho\sigma}b'^{\rho\sigma})\, l^{\alpha}l^{\beta}l^{\lambda}l^{\mu}.$$

c. Cas singulier. — Dans le cas $R_{\alpha\beta} = 0$, pour que $R'_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ soit singulier de vecteur fondamental isotrope l orthogonal à ξ, il faut et il suffit que sur V_4 : (i) $R_{ab,lm}$ soit singulier de vecteur fondamental isotrope l; (ii) $l_m\nabla_l F_{ab} = l_l\nabla_m F_{ab}$. Appelons cet état sur V_4 : radiation totale pure V_4 singulière. Remarquons que F est alors singulière et que :

$$(9)\quad \nabla_l F_{ab} = l_l(l_a\psi_b - l_b\psi_a), \qquad l_a\psi^a = 0.$$

En repère orthonormé adapté, la projection du tenseur de Bel de V_5 s'écrit alors :

$$(10)\quad T'^{ab,lm} = T^{ab,lm} + T_i{}^{ab,lm} + T^{ab,lm}_{e.m.} - T^{ab,lm}_{d.e.m}$$
$$(b_{ik}b^{ik} + 6 b_{ik}\varphi^i\varphi^k + 10(\varphi_i\varphi^i)^2 - 2\psi_i\psi^i)\, l^a l^b l^l l^m.$$

d. Projection de la dérivation covariante. — On vérifie aisément en repère adapté que :

$$\nabla_{\alpha} T'^{ab,lm} = \nabla'_{\alpha} T'^{\alpha b,lm} + \Phi^{b,lm},$$

où

$$\Phi^{b,lm} = 2F_i{}^b T'^{4j,lm} + F_j{}^l(T^{4b,jm} + T^{jb,4m}) + F_j{}^m(T^{4b,lj} + T^{jb,l4}).$$

Si R' est singulier de vecteur fondamental orthogonal à ξ, (8) entraîne $\Phi^{b,lm} = 0$, et

$$(11)\quad \nabla_{a} T'^{ab,lm} = \nabla'_{\alpha} T'^{\alpha b,lm}.$$

3. Relations de conservations. — Considérons un état de radiation totale pure V_5-singulier, (9) entraîne par multiplication contractée par $\varphi^a l^l$:

$$\varphi^a l^l \nabla_l F_{ab} = 0,$$

d'où d'après (3), en tenant compte de $l^l \nabla_l l_a = 0$, $\varphi^a \nabla_l \varphi_a = (1/2) \nabla_l (\varphi_a \varphi^a)$:

$$l^l \nabla_l (\varphi_a \varphi^a) = 0.$$

D'autre part, τ^{lm} étant conservatif, $\nabla_l [(\varphi_a \varphi^a) l^l] = 0$, d'où :

(12) $$\nabla_l [(\varphi_a \varphi^a)^2 l^l] = 0,$$

(5) entraîne alors :

(13) $$\nabla_a (b_{ij} b^{ij} l^a) = 0 \quad \text{ou} \quad \nabla_a T^{ab,lm} = 0.$$

Les relations (7), (11), (10), (12) et (13) nous donnent

$$\nabla_a [(3 b_{ij} \varphi^i \varphi^j - \psi_i \psi^i) l^a] = 0.$$

Remarquons que :

$$S^{ablm} = 3 R^{il,jm} F_i{}^a F_j{}^b - \nabla^a F^{ib} \nabla^l F_i{}^m$$

s'écrit d'après (2), (3) et (9) :

$$S^{ablm} = (3 b_{ij} \varphi^i \varphi^j - \psi_i \psi^i) l^a l^b l^l l^m.$$

Nous pouvons donc énoncer :

Dans le cas du schéma « électromagnétique pur », si le tenseur de courbure de V_4, $R_{ab,lm}$, *est singulier, de vecteur fondamental isotrope l, et si le tenseur champ électromagnétique* F_{ab} *vérifie* :

$$l_l \nabla_m F_{ab} - l_m \nabla_l F_{ab} = 0$$

(état de radiation totale pure V_5*-singulière), alors le tenseur de Bel, le tenseur* $R^{ab} R^{lm}$ *et le tenseur*

$$S^{ab,lm} = 3 R^{il,jm} F_i{}^a F_j{}^b - \nabla^a F^{ib} \nabla^l F_i{}^m$$

sont complètement symétriques et conservatifs.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) L. Bel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1297.
(2) L. Bel, Première thèse : *La radiation gravitationnelle*, C. D. U., série A, n° 3468, n° d'ordre : 4340, 1960.
(3) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.
(4) A. Lichnerowicz, *Annali di Matematica pura ed applicata*, série IV, 50 T. L., 1960.
(5) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2728.

(57, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'utilisation d'un espace à connexion semi-symétrique.* Note (*) de M. **Marcel Bray**, présentée par M. André Lichnerowicz.

L'emploi conjugué d'un espace à connexion semi-symétrique et d'une technique variationnelle classique permet d'obtenir une description de l'interaction champ gravitationnel d'Einstein-champ mésonique scalaire réel.

Préliminaires. — Soit V_4 une variété (C_2, C_4 par morceaux) munie d'une métrique $g_{\alpha\beta}$ (C_1, C_3 p. m.) hyperbolique normale $(+++-)$.

Considérons la connexion semi-symétrique

$$\Gamma_{\lambda}{}^{\nu}{}_{\mu} = \left\{ \begin{matrix} \nu \\ \lambda\mu \end{matrix} \right\}_g + \frac{1}{2}(\theta_{\lambda} g^{\nu}{}_{\mu} - g_{\lambda\mu}\theta^{\nu}).$$

$\vec{\theta}(\theta_\alpha)$: champ vectoriel covariant sur V_4; $\theta^\alpha = g^{\alpha\beta}\theta_\beta$.

On a

$$\Gamma_{\lambda}{}^{\nu}{}_{\nu} = \left\{ \begin{matrix} \nu \\ \lambda\nu \end{matrix} \right\} + \frac{3}{2}\theta\lambda; \qquad \Gamma_{\nu}{}^{\nu}{}_{\mu} = \left\{ \begin{matrix} \nu \\ \nu\mu \end{matrix} \right\}; \qquad \Gamma_{[\lambda}{}^{\nu}{}_{\nu]} = \frac{1}{2}\theta_{[\lambda} g^{\nu}{}_{\mu]}; \qquad \Gamma_{[\lambda}{}^{\nu}{}_{\nu]} = \frac{3}{4}\theta\lambda.$$

La connexion $\Gamma_{\lambda}{}^{\nu}{}_{\mu}$ est naturellement associée à $g_{\alpha\beta}$ en ce sens que

$$\underset{\Gamma}{D_\rho}(g_{\alpha\beta}) = \partial_\rho(g_{\alpha\beta}) - g_{\nu\beta}\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\rho} - g_{\alpha\nu}\Gamma_{\beta}{}^{\nu}{}_{\rho} = 0.$$

On en tire $\underset{\Gamma}{D_\rho}(\sqrt{-g}) = 0$.

Outre cette importante propriété, rappelons celle établie par M. André Lichnerowicz ([1]) « Les seuls espaces variationnels généralisés qui puissent être considérés comme espaces ponctuels sont les espaces admettant la connexion semi-symétrique $\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\mu}$ ».

Le tenseur de Ricci

$$\tilde{R}_{\alpha\beta} = \tilde{R}^{\nu}{}_{\alpha\beta\nu} = \partial_\beta(\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\nu}) - \partial_\nu(\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\beta}) + \Gamma_{\alpha}{}^{\rho}{}_{\nu}\Gamma_{\rho}{}^{\nu}{}_{\beta} - \Gamma_{\alpha}{}^{\rho}{}_{\beta}\Gamma_{\rho}{}^{\nu}{}_{\nu}$$

a pour composantes :

$$\tilde{R}_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} + \nabla_\beta\theta_\alpha - \frac{1}{2}\theta_\alpha\theta_\beta + \frac{1}{2}g_{\alpha\beta}[\nabla_\rho\theta^\rho + \theta^\rho\theta_\rho],$$

$R_{\alpha\beta}$: tenseur de Ricci associé à $g_{\mu\nu}$; ∇_α : dérivée partielle covariante dans la connexion $\left\{ \begin{matrix} \nu \\ \lambda\mu \end{matrix} \right\}$.

On en déduit les formules :

$$\tilde{R}_{(\alpha\beta)} = R_{\alpha\beta} + \nabla_{(\alpha}\theta_{\beta)} - \frac{1}{2}\theta_\alpha\theta_\beta + \frac{1}{2}g_{\alpha\beta}[\nabla_\rho\theta^\rho + \theta^\rho\theta_\rho]; \qquad \tilde{R}_{[\alpha\beta]} = -\nabla_{[\alpha}\theta_{\beta]},$$

puis, en posant $\tilde{R} \equiv g^{\alpha\beta}\tilde{R}_{\alpha\beta} = R + 3[\nabla_\rho\theta^\rho + (1/2)\theta^\rho\theta_\rho]$,

$$\left\{ \begin{aligned} &\tilde{S}_{(\alpha\beta)} = \tilde{R}_{(\alpha\beta)} - \frac{1}{2}g_{\alpha\beta}\tilde{R} = S_{\alpha\beta} + \nabla_{(\alpha}\theta_{\beta)} - \frac{1}{2}\theta_\alpha\theta_\beta - g_{\alpha\beta}\left[\nabla_\rho\theta^\rho + \frac{1}{4}\theta^\rho\theta_\rho\right] \\ &\tilde{S}_{[\alpha\beta]} = \tilde{R}_{[\alpha\beta]} = -\nabla_{[\alpha}\theta_{\beta]}, \qquad \text{avec} \quad S_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}g_{\alpha\beta}R. \end{aligned} \right.$$

Considérons le problème variationnel $\delta I = 0$;

$$\boxed{I = \int_{\varpi} (\tilde{R} + \Lambda \theta^{\rho} \theta_{\rho} + m^2 \theta^2) \sqrt{-g}\, dV,}$$

$dV = \prod_{\alpha=1}^{4} dx^{\alpha}$; Λ, m^2, constantes; θ scalaire.

Les variables indépendantes étant $g^{\alpha\beta}$, θ_{α} et θ, nous supposerons :

$$[\delta g_{\alpha\beta}]_{\mathcal{F}\varpi} = 0; \qquad [\delta (g_{\mu\nu,\alpha})]_{\mathcal{F}\varpi} = 0; \qquad [\delta \theta_{\alpha}]_{\mathcal{F}\varpi} = 0; \qquad [\delta \theta]_{\varpi\mathcal{F}} = 0.$$

Posons

$$I_1 = \int_{\varpi} (g^{\alpha\beta} \sqrt{-g})\, \tilde{R}_{\alpha\beta}\, dV; \qquad I_2 = \int_{\varpi} (\Lambda \theta^{\rho} \theta_{\rho} + m^2 \theta^2) \sqrt{-g}\, dV.$$

On établit sans peine la relation

$$\delta(\sqrt{-g}\, g^{\alpha\beta})\, \tilde{R}_{\alpha\beta} = \tilde{S}_{(\alpha\beta)}\, \delta g^{\alpha\beta} \sqrt{-g}.$$

D'autre part, la formule $\delta \underset{\Gamma}{\tilde{R}}_{\alpha\beta} = \underset{\Gamma}{D}_{\beta}(\delta\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\nu}) - \underset{\Gamma}{D}_{\nu}(\delta\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\beta}) - 2\,\delta\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\rho}\, \Gamma_{[\beta}{}^{\rho}{}_{\nu]}$ nous donne

$$\mathcal{J} = \int_{\varpi} \sqrt{-g}\, g^{\alpha\beta}\, \delta\tilde{R}_{\alpha\beta}\, dV = \int_{\varpi} \Big(\underset{\Gamma}{D}_{\beta} [\sqrt{-g}\, (g^{\beta\alpha}\, \delta\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\nu} - g^{\mu\nu}\, \delta\Gamma_{\mu}{}^{\beta}{}_{\nu})]$$
$$- 2\sqrt{-g}\, g^{\alpha\beta}\, \delta\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\rho}\, \Gamma_{[\beta}{}^{\rho}{}_{\nu]} \Big)\, dV.$$

Les $\xi^{\beta} \equiv (g^{\beta\alpha}\delta\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\nu} - g^{\mu\nu}\delta\Gamma_{\mu}{}^{\beta}{}_{\nu})$ sont les composantes d'un vecteur, donc :

$$\underset{\Gamma}{D}_{\beta}(\sqrt{-g}\, \xi^{\beta}) = \partial_{\beta}(\sqrt{-g}\, \xi^{\beta}) + \frac{3}{2} \sqrt{-g}\, \xi^{\beta}\, \theta_{\beta}.$$

Or, $\int_{\varpi} \partial_{\beta}(\sqrt{-g}\,\xi^{\beta})\ dV = 0$, car $[\vec{\xi}]_{\mathcal{F}\varpi} = 0$, comme on peut le montrer en explicitant $\delta\Gamma_{\mu}{}^{\alpha}{}_{\nu}$ et en tenant compte des hypothèses à la frontière.

Il reste

$$\boxed{\mathcal{J} = \int_{\varpi} (\theta^{\alpha} g^{\beta}{}_{\nu} - g^{\alpha\beta}\theta_{\nu})\, \delta\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\beta} \sqrt{-g}\, dV.}$$

Posons

$$\theta^{\alpha} g^{\beta}{}_{\nu} - g^{\alpha\beta}\theta_{\nu} = \Lambda^{\alpha\beta}{}_{\nu}; \qquad \theta^{\alpha} g^{\beta\nu} - g^{\alpha\beta}\theta^{\nu} = \Lambda^{\alpha\beta\nu}; \qquad \Lambda_{\alpha}{}^{\beta\nu} = 2\left(\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\beta} - \left\{ {\nu \atop \alpha\beta} \right\}\right), \qquad \ldots$$

[Dans ces expressions il faut respecter la place des indices et, dans les calculs ultérieurs, veiller aux symétries induites par les produits contractés.]

Nous avons

$$\delta\Gamma_{\alpha}{}^{\nu}{}_{\beta} = \delta\left\{ {\nu \atop \alpha\beta} \right\} + \frac{1}{2}\delta\theta_{\alpha} g^{\nu}{}_{\beta} - \frac{1}{2}\delta g_{\alpha\beta}\theta^{\nu} - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}\,\delta\theta^{\nu}$$

avec

$$\begin{cases} \delta\left\{ {\nu \atop \alpha\beta} \right\} = \delta g^{\nu\rho}{}_{[\alpha\rho\beta]} + \frac{1}{2} g^{\nu\rho}[\partial_{\alpha}(\delta g_{\rho\beta}) + \partial_{\beta}(\delta g_{\alpha\rho}) - \partial_{\rho}(\delta g_{\alpha\beta})], \\ \delta g_{\mu\nu} = -g_{\mu\alpha} g_{\nu\beta}\, \delta g^{\alpha\beta}; \qquad \delta\theta^{\nu} = \delta g^{\nu\alpha}\theta_{\alpha} + g^{\nu\alpha}\delta\theta_{\alpha}. \end{cases}$$

L'intégrale $\boxed{\mathcal{J}_1 = \int_{\varpi} A^{(\alpha\beta)}{}_{\nu}\, \delta \left\{ {\nu \atop \alpha\beta} \right\} \sqrt{-g}\ dV}$ donne, après intégration par parties,

$$\mathcal{J}_1 = \int_{\varpi} \left\{ A^{(\mu\nu)}{}_{\alpha[\mu\beta\nu]} + \frac{g_{\rho\alpha} g_{\sigma\beta}}{2\sqrt{-g}} \partial_\nu \left[\sqrt{-g} \left(A^{(\nu\sigma)\rho} + A^{(\rho\nu)\sigma} - A^{(\rho\sigma)\nu} \right) \right] \right\} \sqrt{-g}\, \delta g^{\alpha\beta}\, dV.$$

Mais $A^{(\nu\sigma)\rho} + A^{(\rho\nu)\sigma} - A^{(\rho\sigma)\nu} = -2 A^{(\rho\sigma)\nu}$, d'où l'expression

$$\mathcal{J}_1 = \int_{\varpi} \{ -\nabla^\nu A_{(\alpha\beta)\nu} + g_{\rho\alpha[\mu\beta\nu]} (A^{(\mu\nu)\rho} + 2A^{(\rho\mu)\nu}) \} \sqrt{-g}\, \delta g^{\alpha\beta}\, dV.$$

$A^{(\mu\nu)\rho} + 2A^{(\rho\mu)\nu} = \frac{3}{2} [\theta^\mu g^{\nu\rho} - \theta^\nu g^{\mu\rho}]$, ce qui entraîne $[\mu\beta\nu](A^{(\mu\nu)\rho} + 2A^{(\rho\mu)\nu}) = 0$.

Finalement

$$\boxed{\mathcal{J}_1 = \int_{\varpi} [-\nabla^\nu A_{(\alpha\beta)\nu}] \sqrt{-g}\, \delta g^{\alpha\beta}\, dV.}$$

Les termes

$$\mathcal{J}_2 = \int_{\varpi} A^{\alpha\beta}{}_{\nu} \left[\frac{1}{2} \delta\theta_\alpha g^\nu{}_\beta \right] \sqrt{-g}\, dV, \qquad \mathcal{J}_3 = \int_{\varpi} A^{\alpha\beta}{}_{\nu} \left[-\frac{1}{2} \delta g_{\alpha\beta} \theta^\nu \right] \sqrt{-g}\, dV,$$

$$\mathcal{J}_4 = \int_{\varpi} A^{\alpha\beta}{}_{\nu} \left[-\frac{1}{2} g_{\alpha\beta} \delta\theta^\nu \right] \sqrt{-g}\, dV$$

se calculent aisément.

En groupant les résultats, il vient

$$\delta I_1 = \int_{\varpi} \left(\left[\tilde{S}_{(\alpha\beta)} - \nabla^\nu A_{(\alpha\beta)\nu} + 2\theta_\alpha \theta_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} \theta^\rho \theta_\rho \right] \delta g^{\alpha\beta} + 3\theta^\alpha \delta\theta_\alpha \right) \sqrt{-g}\, dV.$$

L'étude de I_2 fournit d'autre part la relation :

$$\delta I_2 = \Lambda \int_{\varpi} \left(\left[\theta_\alpha \theta_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} \theta^\rho \theta_\rho \right] \delta g^{\alpha\beta} + 2\theta^\alpha \delta\theta_\alpha \right) \sqrt{-g}\, dV + m^2 \int_{\varpi} \left(2\theta\delta\theta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} \theta^2 \delta g^{\alpha\beta} \right) \sqrt{-g}\, dV.$$

La variation $\delta I = \delta I_1 + \delta I_2$ s'écrit enfin :

$$\boxed{\delta I = \int_{\varpi} \left\{ X_{\alpha\beta} \delta g^{\alpha\beta} + 3\theta^\alpha \delta\theta_\alpha + \Lambda T_{\alpha\beta} \delta g^{\alpha\beta} + 2\Lambda \theta^\alpha \delta\theta_\alpha + m^2 \left(2\theta\delta\theta - \frac{\theta^2}{2} g_{\alpha\beta} \delta g^{\alpha\beta} \right) \right\} \sqrt{-g}\, dV,}$$

avec

$$X_{\alpha\beta} = \tilde{S}_{(\alpha\beta)} - \nabla^\nu A_{(\alpha\beta)\nu} + 2\theta_\alpha \theta_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} (\theta^\rho \theta_\rho); \qquad T_{\alpha\beta} = \theta_\alpha \theta_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} (\theta^\rho \theta_\rho).$$

Le calcul donne

$$\nabla^\nu A_{(\alpha\beta)\nu} = \nabla_{(\alpha} \theta_{\beta)} - g_{\alpha\beta} \nabla_\nu (\theta^\nu),$$

d'où

$$\boxed{\delta I = \int_{\varpi} \left\{ \left[S_{\alpha\beta} + \left(\frac{3}{2} + \Lambda \right) T_{\alpha\beta} - \frac{m_2}{2} \theta^2 g_{\alpha\beta} \right] \delta g^{\alpha\beta} + (3 + 2\Lambda)\, \theta^\alpha \delta\theta_\alpha + 2m^2 \theta\delta\theta \right\} \sqrt{-g}\, dV.}$$

Nous poserons maintenant $\theta_\alpha = \partial_\alpha \theta$, avec $[\delta(\partial_\alpha \theta)]_{\mathcal{F}\mathcal{D}} = 0$; après transformations, la variation δI prend la forme

$$\delta I = \int_{\mathcal{D}} \left(\left[S_{\alpha\beta} + \left(\frac{3}{2} + \Lambda \right) T_{\alpha\beta} - \frac{m^2}{2} \theta^2 g_{\alpha\beta} \right] \delta g^{\alpha\beta} + [2 m^2 \theta - (3 + 2\Lambda) \nabla_\alpha \theta^\alpha] \delta\theta \right) \sqrt{-g}\, dV.$$

Ceci nous donne les équations de champ :

$$S_{\alpha\beta} + a\chi \left\{ T_{\alpha\beta} - \frac{k^2}{2} g_{\alpha\beta} \theta^2 \right\} = 0; \qquad \nabla_\alpha \theta^\alpha - k^2 \theta = 0,$$

$$\frac{3 + 2\Lambda}{2} = a\chi, \qquad a \neq 0, \qquad \chi = 8\pi; \qquad m^2 = k^2 a \chi.$$

Dans l'expression

$$\mathcal{T}_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} - \frac{k^2}{2} g_{\alpha\beta} \theta^2 = \theta_\alpha \theta_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta} [\theta^\rho \theta_\rho + k^2 \theta^2,$$

nous reconnaissons le tenseur d'impulsion-énergie du champ mésonique scalaire réel (2). Les équations $S_{\alpha\beta} = -a\chi \mathcal{T}_{\alpha\beta}$ et $\nabla_\alpha \theta^\alpha - k^2 \theta = 0$ décrivent donc l'interaction du champ gravitationnel d'Einstein et du champ mésonique scalaire (a, coefficient d'interaction; k^2, masse de champ). On peut observer que $\vec{\nabla}\theta$ donne — au facteur 3/4 près — le vecteur de torsion de la connexion.

Remarque. — Dans le cas traité, i. e. $\theta_\alpha = \partial_\alpha \theta$, on a $\tilde{R}_{[\alpha\beta]} = 0$. Il est aisé de vérifier que $\tilde{R}_{(\alpha\beta)}$ coïncide avec le tenseur de Ricci de la métrique $\overset{*}{g}_{\alpha\beta} = e^\theta g_{\alpha\beta}$. Il serait donc possible de parvenir aux résultats obtenus sans introduire une structure semi-symétrique mais simplement un espace de Riemann conforme à la variété définie par $g_{\alpha\beta}$.

Malgré cette « dégénérescence », l'approche adoptée nous semble conserver son intérêt comme introduction au cas général (champ mésonique vectoriel; $\tilde{R}_{[\alpha\beta]} \neq 0$) que nous aborderons dans une Note ultérieure.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) A. Lichnerowicz, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, (3), 12, fasc. 4, p. 358-359.

(2) M. C. Moller, *The Theory of Relativity*, Scalar Meson Fields, p. 184 (Oxford University Press).

(93, *rue de Robbé, Guise, Aisne.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Calcul des propriétés thermodynamiques de l'hydrogène partiellement ionisé, compte tenu des interactions électrostatiques.* Note (*) de MM. **Pierre Fauchais** et **Numa Manson**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les calculs effectués en adoptant l'expression du potentiel d'interaction d'Ecker et Kroll, montrent qu'on peut évaluer les propriétés thermodynamiques du plasma d'hydrogène à $T \leq 25\,000^{\circ}K$ et $p \leq 10$ atm, avec une incertitude relative inférieure à 4 %, en assimilant ce plasma à un gaz parfait dont la somme d'état électronique est limitée par la méthode proposée par Gurvich et Kvlividze.

Si dans l'ensemble le principe du calcul des termes correctifs dus à des interactions électrostatiques (termes dits « Debye Hückel ») pour les concentrations [1] et les fonctions thermodynamiques [2] est maintenant assez bien établi, une incertitude subsiste cependant quant aux domaines de validité de certaines des hypothèses, utilisées pour calculer ces termes. Aussi poursuivant [3] l'étude des propriétés thermodynamiques des gaz à très haute température, partiellement ionisés, nous avons cherché à mieux préciser ces domaines en étudiant le cas du plasma d'hydrogène.

La correction sur l'énergie libre :

$$dF_c = \sum_i \varphi_i e\, d\alpha_i \tag{1}$$

a été évaluée [4] en adoptant pour le potentiel φ_i créé, au point de l'espace occupé par l'ion i de charge $\alpha_i e$, par tous les autres ions (sauf l'ion i), l'expression obtenue par Ecker et Kroll [5] :

$$\varphi_i = -e\varepsilon\chi^{-1} \tag{2}$$

[où ε est la constante diélectrique du plasma supposée égale à 1 et χ l'inverse de la longueur de Debye [6]] et qui est valable dans la mesure où :

a. la répartition de Boltzmann est réalisée, c'est-à-dire d'après [7] et en utilisant les notations des références [1] et [8], si

$$x_J \ll V[2\Pi\, m_J k T . h^{-2}]^{\frac{3}{2}} \tag{3}$$

b. $r_s \gg r_0$, où r_s est le rayon au-delà duquel s'appliquent les lois de la statistique et

$$r_0 = e^2(\varepsilon k T)^{-1} \tag{4}$$

le rayon au-delà duquel l'énergie électrostatique est petite vis-à-vis de l'énergie d'agitation thermique.

Pour un plasma partiellement ionisé et compte tenu de l'ensemble de toutes les particules, nous avons

$$r_s = (3V)^{\frac{1}{3}}[4\Pi N]^{-\frac{1}{3}} \tag{5}$$

et, dans la mesure où $pV = NkT$ et $\varepsilon = 1$, la condition $r_s \gg r_0$ est résumée par

(6) $$p \leq 6{,}9735 \cdot 10^{-15} \cdot T^4 \quad (\text{atm}).$$

Les deux conditions (3), et (6) étant supposées satisfaites, l'intégration de (1) compte tenu de l'expression (2) de φ_i conduit, pour le plasma d'hydrogène ,à

(7) $$F = F_{GP} + F_c = F_{GP} + 7{,}526 \cdot 10^{-31} \cdot V \cdot c_e^{\frac{3}{2}} T^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{kcal}),$$

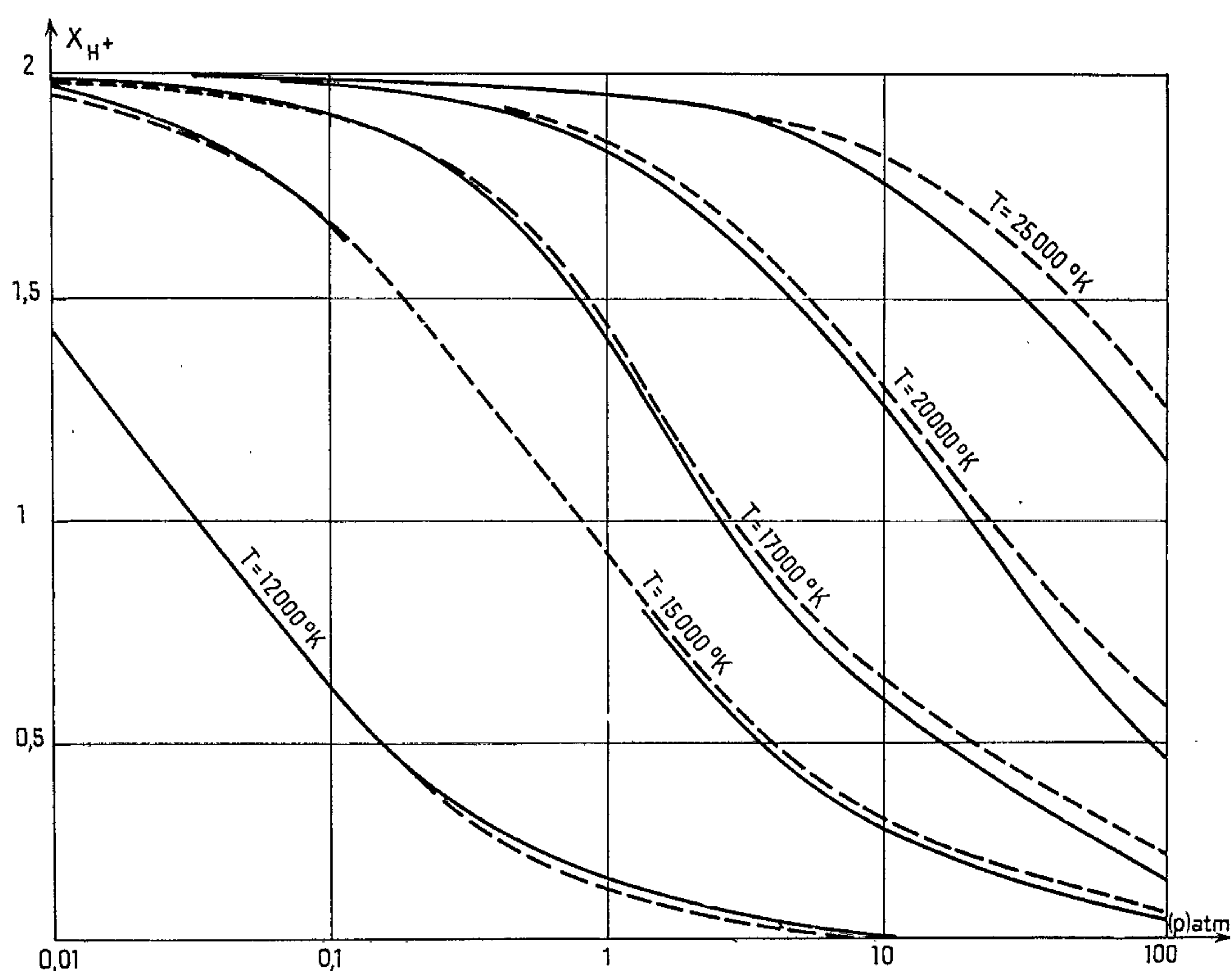


Fig. 1.

d'où nous déduisons la correction sur la constante d'équilibre d'ionisation K_c rapportée aux concentrations. Cette correction permet d'expliciter l'abaissement du potentiel d'ionisation

(8) $$\Delta Q^{II}_{T,p} = 6{,}797 \cdot 10^{-7} \cdot c_e^{\frac{1}{2}} \cdot T^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{kcal})$$

et, en exprimant [9] que la fonction de partition électronique doit inclure tous les niveaux énergétiques, dont les énergies E_n satisfont à

(9) $$E_n \simeq E_0(1 - n^{-2}) \leq E_0 - \Delta Q^{II}_{T,p},$$

détermine le nombre quantique limite

(10) $$(n^*)^4 = 21{,}105 \cdot 10^{16} \cdot T \cdot c_e^{-1}.$$

Nous avons effectué les calculs numériques en notant que, si $p_{GP} \gg p_c$, c'est-à-dire si

$$(11) \qquad p \gg 1,5544.10^{-26}.c_e^{\frac{3}{2}}.T^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{atm})$$

et, dans ce cas seulement, nous pouvons exprimer la correction sur la constante d'équilibre K_p, rapportée aux pressions partielles, en faisant apparaître dans l'expression de cette dernière l'abaissement $\Delta Q^{II}_{T,p}$ donné par (8). Dans ces conditions, les valeurs cherchées des fonctions thermo-

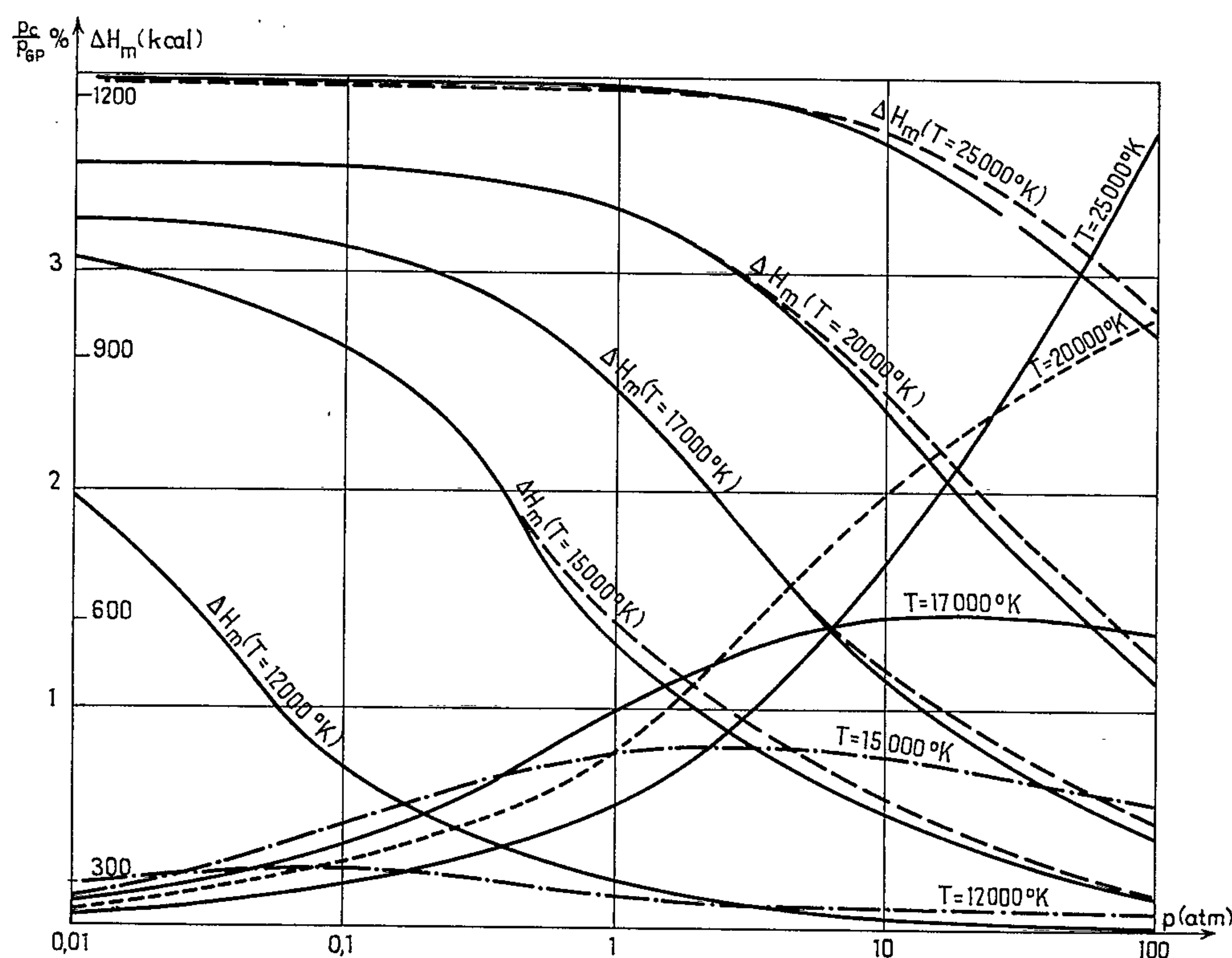


Fig. 2.

dynamiques [*cf.* (3) et (3)] s'obtiennent, après avoir déterminé, en fonction de T et n^*, la pression par

$$(12) \qquad p = [7,1.10^4.\beta.(n^*)^4.T^{-2} + X.Z^{II}_{el}][12,59.10^8.\beta.(n^*)^8.T^{-4}]^{-1},$$

où :

$$\text{Log}_e X = -\Delta Q^{II}_{T,p}.(RT)^{-1}.$$

La comparaison des résultats de nos calculs, en partie résumés sur les figures 1 et 2 avec ceux que nous avons effectués (3) en assimilant le plasma à un gaz parfait et en déterminant n^* par la théorie de Gurvich et Kvlividze (10) (n^* indépendant de c_e) montre que pour $10^{-2} \leqq p \leqq 100$ atm, les écarts maximaux entre les valeurs de X_{II+} et ΔH_m calculées par ces deux méthodes sont, en ce qui concerne X_{II+}, de 10 % à T = 12 000°K,

$p = 100$ atm et, en ce qui concerne ΔH_m, de 4,5 % à $T = 15\,000^\circ K$, $p = 3,5$ atm ([11]).

La correction « Debye-Hückel » proprement dite, caractérisée par le rapport p_e/p_{GP} (*fig.* 2) atteint 4 % pour $T = 25\,000^\circ K$ et $p = 100$ atm, ce qui justifie l'hypothèse (11), et autorise l'emploi de l'équation d'état des gaz parfaits $pV = NkT$.

Par conséquent, l'évaluation des propriétés thermodynamiques du plasma d'hydrogène partiellement ionisé, à $T \leqq 25\,000^\circ K$ et $p \leqq 10$ atm, peut être faite avec une incertitude inférieure à 4,5 % en assimilant ce plasma à un mélange de gaz parfaits (c'est-à-dire en négligeant les interactions électrostatiques) et en limitant Z_{el}^{II} par la méthode de Gurvich et Kvlividze ([10]).

Il est à noter également que les valeurs de ΔH_{II} que nous obtenons ainsi pour $T \leqq 25\,000^\circ K$ et $p \simeq 1$ atm, concordent avec celles données dans les tables de Glouchko ([12]).

Dans le cas où la condition (6) n'est plus satisfaite, compte tenu de l'expression correspondante du potentiel φ_i donnée par Ecker et Kroll ([5]), nous aboutissons à la place de (8) à

$$\Delta Q_{T,p}^{II} = 6,7946.10^{-7}.(c_e)_{cr}^{\frac{1}{2}}.(c_t)_{cr}^{-\frac{1}{3}}.T_{cr}^{-\frac{1}{2}}.(c_t)^{\frac{1}{3}} \quad \text{(kcal)},$$

où l'indice cr correspond à la pression critique donnée par (6), et les calculs montrent qu'à l'intérieur du domaine de pression considéré :

a. r_s devient inférieur à r_0 pour $T \leqq 10\,750^\circ K$;

b. les corrections sur X_{H+} peuvent atteindre 10 %, mais le pourcentage relatif d'ions étant très faible, cette correction n'a pratiquement aucune influence sur ΔH_m et ΔS_m.

Note. — Sur les figures 1 et 2, les courbes X_{H+} et ΔH_m en trait plein rappellent les résultats de la référence ([3]).

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) H. J. KAEPPELER et F. BAUMANN, *Irreversible stochastic and the transport phenomena in a reacting plasma*, Ernst von Olnhausen, Stuttgart, 1956.

([2]) MC GEE et GH. HELLER, *A. R. S. J.*, 32, n° 2, 1962.

([3]) P. FAUCHAIS et N. MANSON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1023.

([4]) F. H. FOWLER et E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1956.

([5]) G. ECKER et W. KROLL, *Phys. Fluids*, 6, 1963, p. 62-70.

([6]) P. DEBYE et E. HÜCKEL, *Phys. Z.*, 24, 1923, p. 185.

([7]) L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ, *Statistical Physics*, Pergamon Press, Londres et Paris, 1958.

([8]) J. BROSSARD, P. FAUCHAIS et N. MANSON, 3e *Colloque National du C. N. R. S. sur la Chimie des Hautes Températures*, C. N. R. S., Paris, 1963, p. 39.

([9]) MALCOLM MC CHESNEY, *A. I. A. A. J.*, 1, n° 7, 1963, p. 1666-1668.

([10]) L. V. GURVICH et V. A. KVLIVIDZE, *Zh. Fiz. Khim.*, 35, 1961, p. 1672.

([11]) Pour l'entropie ΔS_m du mélange, les écarts sont inférieurs à 4,5 %.

([12]) V. P. GLOUCHKO, *Propriétés thermodynamiques des corps purs*, Acad. des Sc. de l'U. R. S. S., Moscou, 1962.

(*Laboratoire d'Énergétique,*
Faculté des Sciences, place Montierneuf, Poitiers, Vienne.)

ACOUSTIQUE. — *Sur les pseudo-battements observés dans les points sourds des salles réverbérantes.* Note (*) de M. **Benjamin Bladier**, présentée par M. René Lucas.

Les réponses sonores aux points sourds de trois salles réverbérantes montrent non des battements, mais des pseudo-battements, du type différentiel, sans périodicité apparente, présentant une modulation complexe en amplitude et en fréquence lors des minimums, avec des fluctuations pouvant atteindre ± 10 % sur les périodes instantanées. Les phénomènes ont le même aspect que lorsqu'on superpose trois composantes sinusoïdales à fréquences différentes.

Le calcul des fréquences des modes normaux de vibration d'une enceinte close parallélépipédique, permet de prévoir les résonances d'une salle ([1]). Certaines de celles-ci peuvent provoquer des battements, obtenus expérimentalement par V. O. Knudsen ([2]), signalés par M. Barkechli ([3]), lorsque en régime transitoire, après la coupure d'un son d'excitation sensiblement pur, la salle vibre sur ses fréquences propres, voisines de la fréquence excitatrice. Ces battements sont caractérisés par le fait qu'après le franchissement de minimums périodiques l'angle de phase subit un décalage de 180° (« renversement de phase »).

Nous avons étudié le phénomène dans des quasi-nœuds ou points sourds [([4]), ([5])], lors des états transitoires d'établissement et d'extinction du son dans trois salles réverbérantes réelles, deux parallélépipédiques (l'une F de 3,66×2,62×2,73 m, l'autre C de 10,28×6,80×6,50 m) et la troisième R en forme de pentagone irrégulier avec un plafond oblique.

Sauf pour la salle F ([6]), le plus souvent on utilise la fréquence de 79 Hz pour l'excitation; des expériences complémentaires sont effectuées entre 70 et 200 Hz. Les réponses sont obtenues à l'aide d'un filtre sélectif, 50 dB par octave, accordé sur la fréquence de travail.

La vérification en champ sonore libre, de l'ensemble générateur haut-parleur, pour la fréquence de 79 Hz, montre que le son utilisé n'est pas rigoureusement pur, on note 1,75 % d'harmonique 2 et 3 % d'harmonique 3. L'impulsion de coupure du haut-parleur est sensiblement supprimée par l'utilisation d'un filtre inséré dans la chaîne émission.

Le type de phénomène transitoire étudié n'étant pas périodique et de plus fluctuant, les mots amplitude, fréquence, phase, n'ont pas de sens précis pour lui; nous les utilisons cependant avec les restrictions qui s'imposent pour ce travail.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Aucune des réponses des trois salles étudiées n'a montré de battements au sens de Knudsen ([7]).

2° Il s'agit de pseudo-battements, dont les trains d'ondes se succèdent, différents dans leurs durées et dans leurs raccords, et ne donnant pas lieu systématiquement à un déphasage de 180° après chaque minimum de

pression sonore. Tous sont du type différentiel; nettement marqués en divers points de la salle, plus rarement douteux ou inexistants dans d'autres, ils sont différents d'un point sourd à l'autre. Leur nombre varie suivant la salle étudiée, la fréquence imposée et l'emplacement du microphone; il peut être inférieur à 1 par seconde ou atteindre 25 par seconde.

3° La comparaison des transitoires d'établissement et d'extinction du son, montre que les pseudo-battements qui les composent sont bien semblables, sauf lors des franchissements des minimums de pression sonore. Cette différence semble s'expliquer par la présence d'un signal résiduel non nul, exalté dans l'établissement du son par le déphasage de 180° [(4), (5)].

4° L'enregistrement simultané de la fréquence d'excitation (étalon fréquence-phase) avec la réponse, met en évidence des fluctuations dans la fréquence résultante des fréquences propres de la salle, plus particulièrement marquées lors des raccords des trains d'ondes. Le phénomène global suggère une modulation complexe : *a*, en amplitude pouvant atteindre 100 %, et *b*, en fréquence, excursion de l'ordre de $\pm$ 10 % sur les périodes instantanées. Mesuré sur les maximums de pression sonore, aussi bien à l'établissement qu'à l'extinction du son, cet écart en fréquence est nettement plus faible. Pour une excitation de 79 Hz l'écart le plus important obtenu est de 3,2 Hz, soit une réponse de 82,2 Hz; elle correspond à une augmentation voisine d'un demi-ton : de ré♯1 (79,2 Hz) à mi 1 (82,5 Hz). La hauteur du son résultant peut donc varier de façon très perceptible. Toutefois cette variation se trouve minimisée par le caractère irrégulier et fugace de ces fluctuations dont les durées sont parfois inférieures à 0,1 s. Écarts en hertz trouvés dans la succession des cinq premiers pseudo-battements d'un phénomène : + 3,2, + 0,64, + 1,96, + 1,94, + 2,64 Hz. Le nombre d'expériences est encore trop faible pour pouvoir tirer des conclusions certaines, mais il semble bien que ces écarts soient d'autant plus petits que les pseudo-battements obtenus sont douteux, rares ou très lents dans leur succession. Dans ces cas, la fréquence résultante est légèrement supérieure (de l'ordre de 1 %) à la fréquence excitatrice, aussi bien à l'établissement qu'à l'extinction du son.

5° Il n'est pas nécessaire de choisir une petite salle, ayant des fréquences propres nettement séparées les unes des autres aux basses fréquences, pour provoquer ces pseudo-battements; dans des points sourds on en obtient pour des excitations de 400, 600 et 1000 Hz, dans des salles réverbérantes de dimensions moyennes, pour lesquelles le calcul montre que les fréquences propres sont très voisines, suivant le cas la différence de l'une à l'autre est de l'ordre de 0,1 à 0,01 Hz. Ce n'est donc pas la séparation entre deux fréquences propres de la salle qui donne naissance à un battement.

6° L'allure des phénomènes observés (non-périodicité apparente, pseudo-battements, modulation complexe) se retrouve facilement si l'on admet que le champ résulte de la superposition de trois composantes sinusoïdales au moins.

7° Enfin, du fait qu'en quatre points de la salle on peut obtenir simultanément et sensiblement pour une même fréquence excitatrice : *a*, sur des ventres de pression sonore, absence [8] ou présence de pseudo-battements et, *b*, sur des points sourds, également absence ou présence de pseudo-battements, ainsi que d'autres phénomènes intermédiaires, suggère des points (ou des trajets ?) privilégiés pour les pseudo-battements. Une salle pourrait donc donner, aux transitoires de la parole et de la musique, une réponse ayant une « couleur » [9] particulière, différente d'un point à l'autre de la salle.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) F. H. Van Den Dungen, *Acoustique des Salles*, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1934.

(2) V. O. Knudsen, *J. Ac. Soc. Amer.*, 4, n° 1, 1932, p. 20.

(3) M. Barkechli, *Acustica*, 2, 1951, p. 59.

(4) B. Bladier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1876.

(5) B. Bladier, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 153 A-158 A.

(6) La longueur d'onde relative à la fréquence 79 Hz, étant supérieure à la plus grande des dimensions de la salle F, celle-ci a été étudiée avec la fréquence 150 Hz.

(7) Cette discordance entre les résultats est peut-être explicable par le fait que V. O. Knudsen a travaillé avec des fréquences dont la longueur d'onde était supérieure à la plus grande des dimensions de la salle étudiée; de plus celle-ci avait deux de ses parois recouvertes de matériau absorbant.

(8) Absence apparente d'une durée parfois supérieure à 1 s.

(9) Nous utilisons le mot « couleur » pour l'état transitoire, comme synonyme du mot timbre en régime permanent.

(*Centre de Recherches physiques, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Étude expérimentale de l'influence d'une lentille diélectrique placée dans un guide d'onde rectangulaire surdimensionné.* Note (*) de Mlle **Marie-José Conte**, MM. **Henri Baudrand** et **Serge Lefeuvre**, transmise par M. Léopold Escande.

Étude de la topographie du champ électrique d'une onde électromagnétique derrière une lentille diélectrique plan-concave. Les résultats obtenus peuvent s'interpréter en supposant que la propagation dans un guide surdimensionné est du type quasi optique.

Un guide d'onde rectangulaire surdimensionné est un guide d'onde dans lequel peut se propager, non seulement le mode fondamental H_{01}, mais encore un grand nombre de modes supérieurs. Nous utilisons un tel guide excité uniquement dans le mode H_{01}; dans ce cas, les ondes T. E. M. élémentaires se propagent par réflexions successives sous incidence presque rasante ([1]).

Dans notre expérience nous travaillons à une fréquence voisine de 9 GHz dans un guide dont les dimensions transversales sont 135 et 60 mm, ces conditions correspondent à un angle d'incidence des ondes élémentaires de 83°40′, soit un angle de leur vecteur de Poynting avec la direction de propagation de 6°20′.

Les lentilles plan-concave étudiées sont réalisées soit en plexiglass, soit en paraffine et ont pour dimensions géométriques :

hauteur : 60 mm;
épaisseur maximale : 50 mm;
largeur : 135 mm;
rayon de courbure : 120 mm;

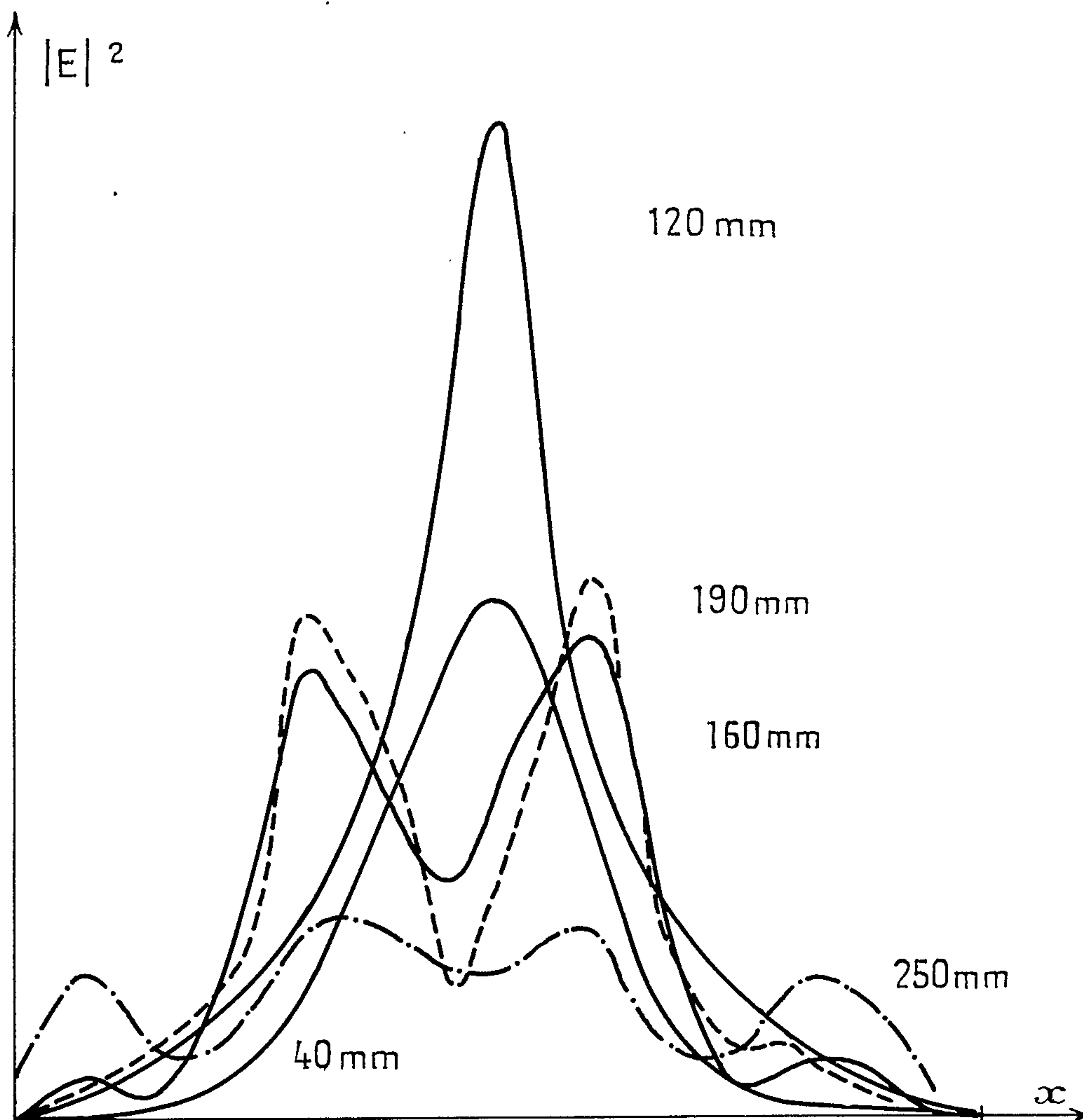
elles forment un cylindre dont les génératrices sont parallèles au champ électrique.

Le dispositif de mesure est constitué par une antenne se déplaçant transversalement suivant le grand côté du guide, près de l'embouchure en circuit ouvert. On fait varier la distance sonde-lentille en déplaçant la lentille.

Les résultats obtenus sont indiqués par la figure. L'expérience montre l'existence, au voisinage de la lentille, d'un seul maximum central dont l'amplitude croît avec la distance à la lentille, puis l'existence de deux maximums nettement distincts symétriques par rapport à l'axe de la lentille lorsque la distance à la lentille est plus grande. Enfin, très loin de la lentille, il n'y a aucun renseignement exploitable.

Nous interprétons simplement ces résultats en considérant les ondes élémentaires T. E. M. Les deux maximums à 190 mm sont les foyers secondaires de la lentille. Par un calcul simple d'optique géométrique,

ce résultat permet de mesurer l'indice de réfraction (dans le cas du plexiglass nous avons trouvé un indice de 1,55, ce qui correspond à une valeur de la constante diélectrique relative de 2,40) et de déterminer l'angle des deux ondes incidentes. (Nous trouvons 10°30′ au lieu de 12°40′ prévus par un calcul classique.)



On conçoit aussi qu'à une certaine distance de la lentille, les réflexions multiples sur les parois rendent toute interprétation impossible. Cette distance est sensiblement égale à 220 mm alors qu'un calcul approximatif prévoit 240 mm.

La présence du maximum central où le champ électrique est deux fois et demi plus grand que le champ électrique incident, montre qu'on peut utiliser une lentille pour concentrer l'énergie en un point particulier. (Nous avons déjà grandement augmenté cette concentration en utilisant deux lentilles accolées.) Nous envisageons d'appliquer cette propriété,

pour réaliser des amplificateurs paramétriques dont le signal et la puissance pompe circulent dans le même guide, la puissance pompe étant concentrée sur l'élément paramétrique par un système optique.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) Mlle M.-J. Conte, *Contribution à l'étude des guides surdimensionnés* (*Thèse de Doctorat de* 3e *cycle, Spécialité électronique*, 10 décembre 1964).

(*Laboratoire d'Électronique et Haute Fréquence, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques des composés intermétalliques terre rare-argent*, RAg. Note (*) de MM. **Jacques Pierre** et **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

Les alliages R Ag avec R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm sont antiferromagnétiques; ceux avec R = Ce, Pr, Nd présentent un changement de moment et de signe des interactions dans l'état paramagnétique; ils sont ferromagnétiques aux basses températures.

Les interactions magnétiques dans les éléments terres rares et dans les composés intermétalliques à base de ces éléments sont généralement expliquées par un mécanisme d'échange indirect par polarisation des électrons de conduction [(1), (2)]. Dans le but de préciser les relations entre les propriétés magnétiques et celles liées à la conductibilité, nous avons entrepris l'étude des composés RM où R est une terre rare et M désigne Ag ou Cu. Cette Note est relative aux propriétés magnétiques des alliages RAg avec R = Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et de DyCu.

Les échantillons sont préparés à partir de terres rares contenant une fraction d'impuretés métalliques inférieure à 10^{-3}, autres terres rares comprises. Les éléments sont fondus au four à induction, en général sous vide, ou, pour les éléments les plus volatils, sous argon; les alliages sont ensuite recuits dans une ampoule de quartz pendant 12 h à 600°C. Aucune impureté ou phase étrangère n'est décelée aux rayons X; la structure est du type CsCl; les paramètres cristallins *a* (tableau I et II) sont en bon accord avec d'autres déterminations (3). Les aimantations sont mesurées par la méthode d'extraction, dans des champs jusqu'à 20,5 kOe et entre 2 ou 4°K et la température ambiante. L'aimantation de certains échantillons présente aux basses températures un terme ferromagnétique de faible amplitude, inférieure à 0,5 u. é. m./g, variable avec le mode de préparation et s'annulant au-dessus de 40°K; on peut attribuer ce terme à une stœchiométrie inexacte ou à des fluctuations locales de concentration; il en est tenu compte dans le calcul de la susceptibilité. Les corrections de diamagnétisme et de paramagnétisme de Pauli n'ont pas été faites; elles sont mal connues et doivent être relativement faibles.

Tableau I.

	a (Å).	θ_N (°K).	θ_p (°K).	C_M.	M_e (μ_B).	M'_e (μ_B).
GdAg........	3,640	150 ± 3	−70 ± 5	8,47	8,24	7,95
TbAg........	3,626	106 ± 2	−36 ± 3	12,86	10,15	9,7
DyAg........	3,614	63 ± 2	−23 ± 3	13,64	10,45	10,6
HoAg........	3,586	33 ± 1	−17 ± 2	13,09	10,25	10,6
ErAg........	3,584	21 ± 1	− 9,5 ± 1	10,61	9,22	9,6
TmAg.......	3,55	9,5 ± 1	− 7 ± 1	6,39	7,15	7,6
DyCu........	3,444	64 ± 2	−26 ± 3	14,70	10,8	10,6

Les alliages à base de terres rares de la seconde séquence présentent à basse température un ordre antiferromagnétique. Les températures de Néel θ_N décroissent depuis 150 ± 3°K pour Gd Ag à 9,5 ± 1°K pour Tm Ag et simultanément, les points de Curie paramagnétiques θ_p croissent depuis — 70 ± 5°K à — 7 ± 1°K (tableau I, *fig.* 1 et 2). Le moment effectif Me en magnétons de Bohr, déduit de la constante de Curie moléculaire C_M, est approximativement égal au moment théorique M'_e de l'ion terre rare

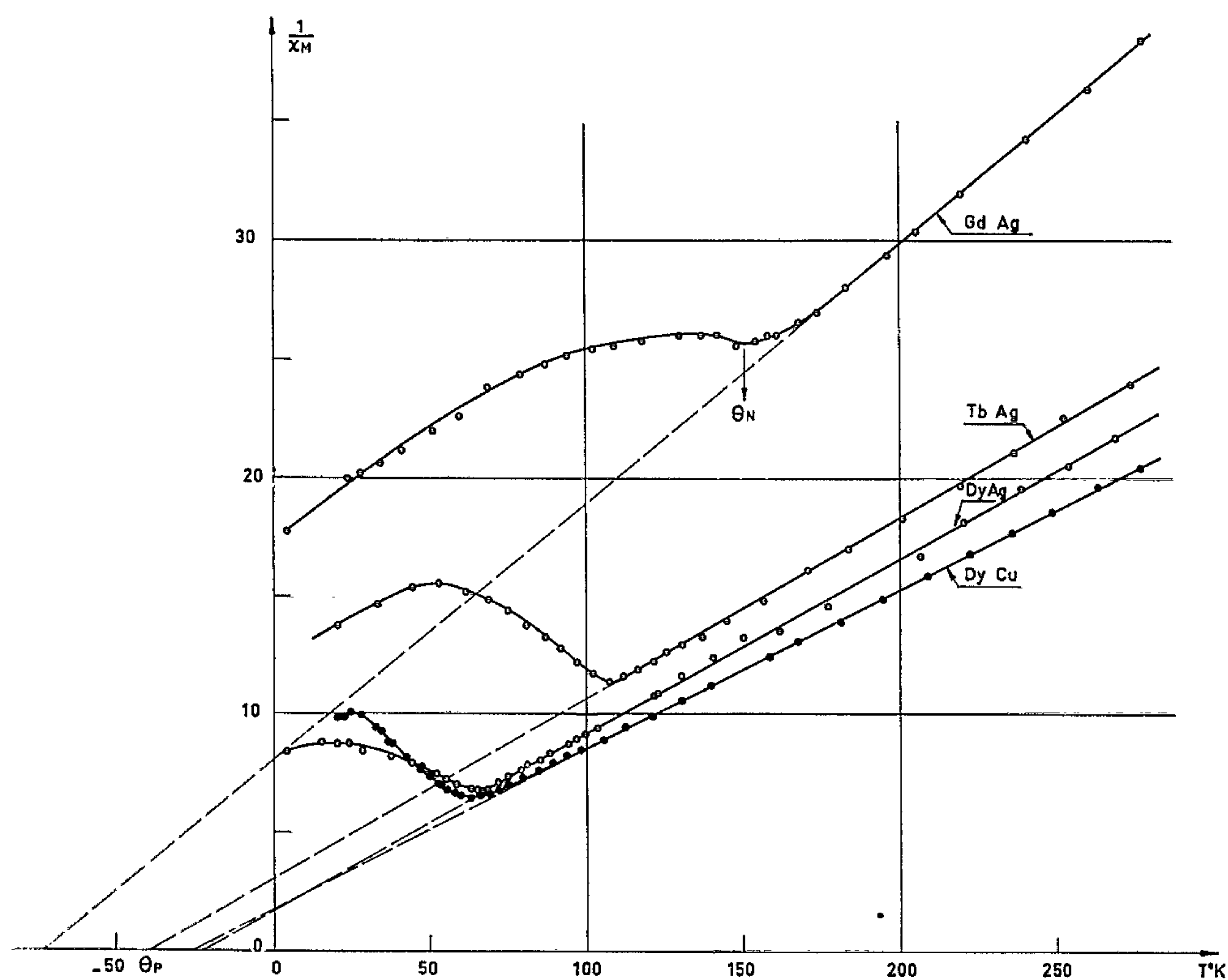


Fig. 1.

trivalent (tableau I). Les températures θ_N et θ_p varient proportionnellement à $(g-1)^2\ J(J+1)$ [4] (*fig.* 2), où g désigne le facteur de Landé et J le nombre quantique interne. Le rapport θ_p/θ_N est compris entre — 0,35 et — 0,5; il varie assez peu dans la série; il est probable que le type de couplage ainsi que la structure magnétique [5] sont les mêmes dans ces différents alliages.

L'étude d'un alliage DyCu montre que les températures θ_N et θ_p sont les mêmes que celles déterminées sur DyAg aux erreurs d'expériences près (tableau I), bien que les paramètres diffèrent d'environ 5 %. Les interactions doivent donc être peu sensibles à la distance entre porteurs, mais plutôt à la structure de la bande de conduction et à la position de la surface de Fermi [6]. L'alliage YbAg n'a pas la structure CsCl; les susceptibilités sont très faibles et ne suivent pas la loi de Curie; l'ytterbium semble être bivalent.

La situation est plus complexe avec les alliages d'éléments terres rares du début de la première séquence, pour lesquels les énergies des niveaux $4f$ sont comparables à celles de la bande de conduction [7]. Sur les alliages CeAg, NdAg et probablement PrAg, on observe un changement dans le comportement paramagnétique à une température de transition θ_t (tableau II, *fig.* 3); le moment est égal à celui de l'ion trivalent pour $T > \theta_t$. Pour $T < \theta_t$, les points expérimentaux s'écartent de la droite de Curie-

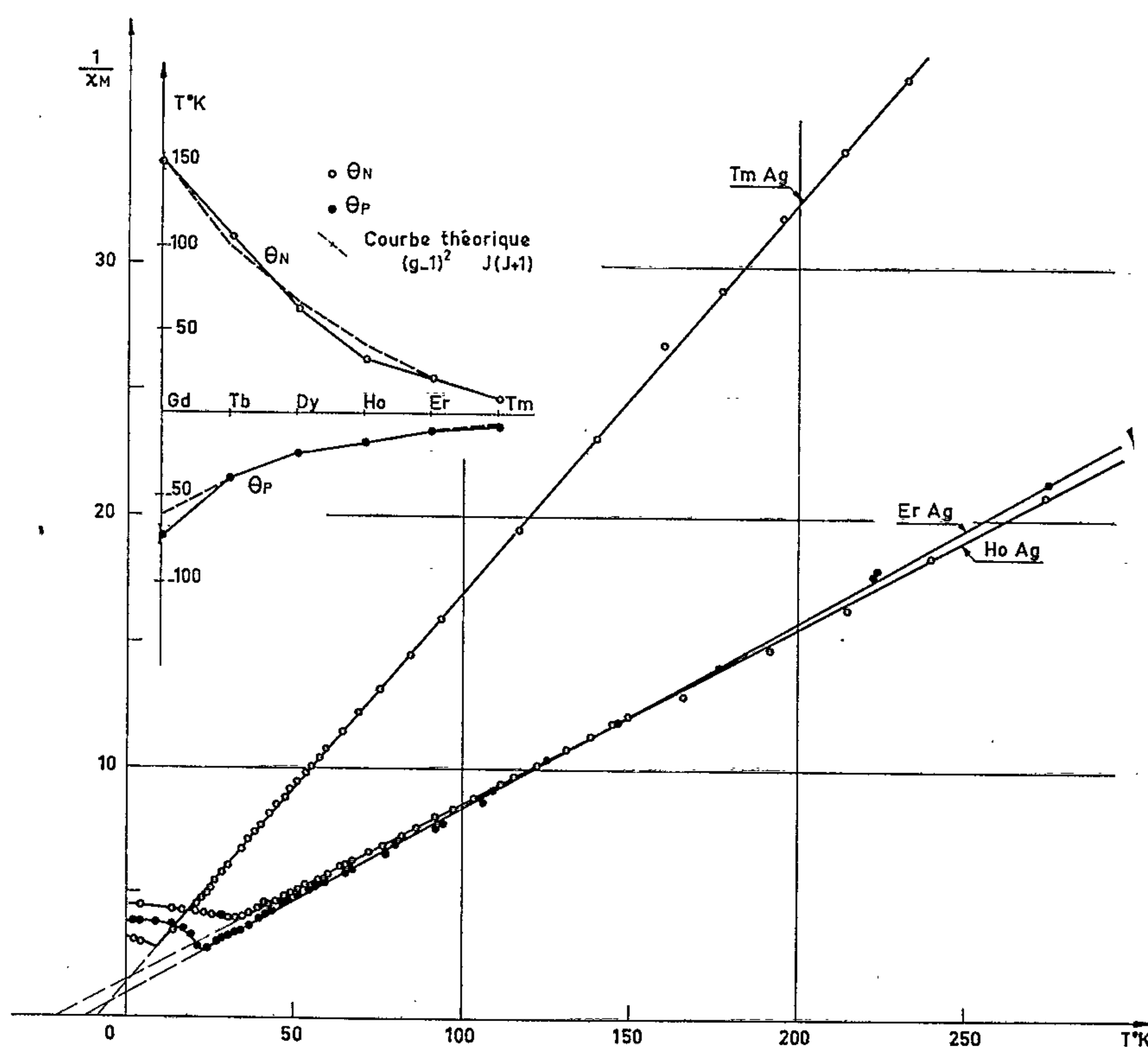


Fig. 2.

Weiss dans le sens d'une diminution de la constante de Curie apparente. La variation isotherme de l'aimantation en fonction du champ montre que l'état d'ordre aux basses températures est ferromagnétique au-dessous d'une température de Curie θ_f (tableau II); il ne nous a pas été possible de déterminer la variation thermique de l'aimantation spontanée ainsi que la valeur de l'aimantation à saturation absolue.

TABLEAU II.

			$T > \theta_t$.				$T < \theta_t$.			
	a (Å).	θ_t (°K).	θ_p (°K).	C_M.	M_e (μ_B).	M'_e (μ_B).	θ_p (°K).	C_M.	M_e (μ_B).	θ_f.
CeAg...	3,80	45	—20	0,785	2,51	2,56	1,5	0,507	2,14	~ 6
PrAg...	3,78	–	–	–	–	–	14	1,10	2,97	~14
NdAg...	3,73	68	— 3	1,555	3,53	3,68	11	1,246	3,16	~21

La transition peut s'interpréter, comme pour la transformation $Ce_\gamma \rightarrow Ce_\alpha$, par un passage d'électrons $4f$ dans la bande de conduction. Le changement de signe des interactions peut provenir soit de la modification du

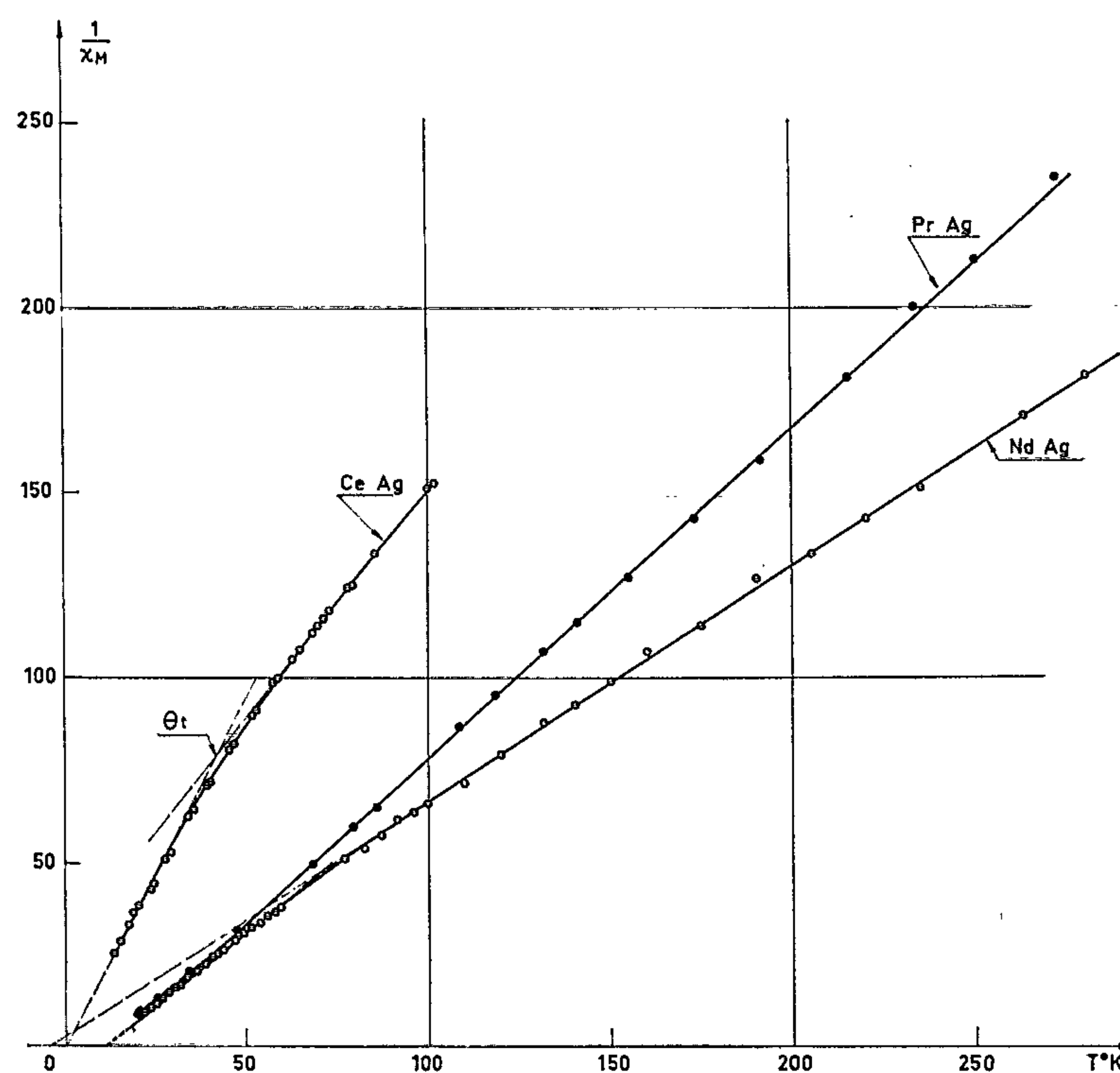


Fig. 3.

couplage $s-f$ au niveau de l'ion, soit de l'accroissement du nombre d'électrons de conduction à basse température, dont le rôle est d'autant plus important que la zone de Brillouin est presque remplie (6).

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) P. G. DE GENNES, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 510.
(2) T. KASUYA, *Technical Report of the Institute for Solid State Physics*, Tokyo, n° 163, 1964.
(3) C. CHAO, H. LUO et P. DUWEZ, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 1971.
(4) P. G. DE GENNES, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1836.
(5) J. CABLE, W. KOEHLER et E. WOLLAN, *Phys. Rev.*, 136 A, 1964, p. 240.
(6) D. MATTHIS et W. DONATH, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 1618.
(7) Y. A. ROCHER, *Phil. Mag.*, Suppl. 11, 1962, p. 233.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*,
B. P. n° 319, *Grenoble*.)

MAGNÉTISME. — *Configurations magnétiques d'un ferrimagnétique uniaxe en fonction du champ*. Note (*) de M. **Gilbert Munschy**, transmise par M. Louis Néel.

Un ferrimagnétique uniaxe à deux sous-réseaux présente à champ croissant une succession de configurations d'équilibre, antiparallèle, obliques, saturée, dont l'agencement précis dépend des valeurs relatives des champs moléculaires et des champs d'anisotropie. Le cas des configurations obliques stables à champ nul est examiné en détail.

Considérons une substance divisée en deux sous-réseaux d'aimantations spontanées $\mathbf{M}$ et $\mathbf{M}'$ (de modules M et M'), couplés par l'énergie d'échange $E_W = n\mathbf{M}.\mathbf{M}'$ $(n > 0)$. Introduisons en outre l'énergie d'anisotropie

$$E_C = K\sin^2\theta + K'\sin^2\theta' \qquad (K \geqq K'),$$

en désignant par θ et θ' les angles que font $\mathbf{M}$ et $\mathbf{M}'$ avec l'axe du cristal, et l'énergie due au champ extérieur $E_H = -\mathbf{H}(\mathbf{M}+\mathbf{M}')$.

Discutons les états d'équilibre du système en fonction du champ H, la température T étant supposée suffisamment basse pour que dM/dH et dM'/dH soient négligeables. Remarquons d'abord qu'il suffit de considérer les configurations ($\mathbf{M}$, $\mathbf{M}'$) coplanaires à l'axe cristallographique et au champ extérieur. Nous avons montré [1] qu'il y a six configurations stables à champ nul. D'autre part, lorsque M et K diffèrent peu de M' et de K', nous devons nous attendre à retrouver la suite de configurations décrites par L. Néel [2] : le système passe de la position antiparallèle (Ap), avec $\theta = \pi$, $\theta' = 0$ à la position saturée (Fp), avec $\theta = \theta' = 0$, lorsque le champ H croît en restant parallèle à l'axe. Il peut y avoir passage par une position oblique intermédiaire. C'est également ce qui résulte de l'étude de A.J.P. Meyer sur les configurations d'un ferrimagnétique isotrope [3].

L'énergie libre $E_W + E_C + E_H$ est donnée par

$$E(\theta, \theta', H) = nMM'\cos(\theta - \theta') + K\sin^2\theta + K'\sin^2\theta' - HM\cos\theta - HM'\cos\theta'$$

dans le cas du champ parallèle à l'axe. Lorsque H est perpendiculaire à l'axe, il suffit d'effectuer la transformation $\theta \to (\pi/2) - \theta$, $\theta' \to (\pi/2) - \theta'$, $K \to -K$, $K' \to -K'$ pour s'y ramener. Les configurations stables qui se déduisent de la condition de minimum sont de deux types : d'une part, les positions (Ap) et (Fp); d'autre part, certaines positions obliques données par la représentation paramétrique

$$\cos\theta = -\frac{H(x-1)(x-\beta)}{2r(x^2-x_0^2)}, \qquad \cos\theta' = -\frac{H(x+1)(x-\alpha)}{2r'(x^2-x_0^2)},$$

$$H^2 = (r'^2 - r^2)(x-a)(x-b)(x^2-x_0^2)^2/x(x-\alpha)^2(x-\beta)^2,$$

avec

$$r = \frac{K}{M}, \quad r' = \frac{K'}{M'}, \quad m = nM, \quad m' = nM', \quad \alpha = 1 + \frac{m}{r}, \quad \beta = -1 - \frac{m'}{r'},$$

$$a = \frac{m + m' + r + r'}{r - r'}, \quad b = \frac{m - m' + r - r'}{r + r'}, \quad x_0 = -\sqrt{1 - \frac{mm'}{rr'}}.$$

Le paramètre réel x prend ses valeurs dans le domaine dans lequel $\cos\theta$, $\cos\theta'$ et H sont réels. En particulier, les racines $x = a, b, \pm x_0$ de l'équation $H(x) = 0$ appartiennent à deux ou trois intervalles de définition distincte, selon le cas. Elles décrivent les positions (An), (Fn), (o) et (o') déjà mises en évidence ([1]). Pour passer de l'une des positions (o) à l'autre ou pour passer aux positions (o'), on change θ, θ' en $\pi - \theta$, $\pi - \theta'$ ou en $\theta \pm \pi/2$, $\theta' \mp \pi/2$.

Pour $H \neq 0$, les six positions sont en général toutes obliques. A chacune d'elles correspond une détermination distincte de la fonction énergie $E[H] = E(\theta, \theta', H)$, obtenue en exprimant les angles θ et θ' en fonction du champ. La branche E[H] considérée existe jusqu'à un certain champ seuil. Il y a deux possibilités : 1° Elle se raccorde à l'une des cinq autres

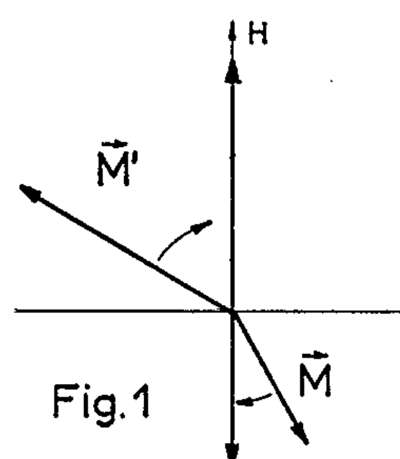


Fig. 1
Configuration (Oa)

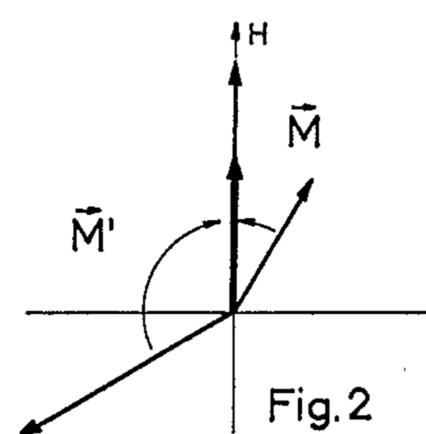


Fig. 2
Configuration (Of)

branches (point de rebroussement $H = H_R$); 2° Elle se raccorde à l'une des droites décrivant les états (Ap), (Fp), lorsque $H(x)$ est égal à l'une des quatre valeurs critiques :

$$H(\xi) = H[Fp] = (r - r')\xi' - (r + r'), \qquad H(\xi') = H'[Fp] = (r - r')\xi - (r + r');$$
$$H(\eta) = H[Ap] = -(r + r')\eta' + r - r', \qquad H(\eta') = H'[Ap] = -(r + r')\eta + r - r'$$

ou à l'une des valeurs opposées, avec

$$2(r - r')\xi, \quad 2(r - r')\xi' = m + m' \mp \sqrt{(m - m' + 2r - 2r')^2 + 4mm'},$$
$$2(r + r')\eta, \quad 2(r + r')\eta' = m - m' \mp \sqrt{(m + m' + 2r + 2r')^2 - 4mm'}.$$

Examinons plus en détail le cas des configurations obliques stables à champ nul. Les paramètres sont alors assujettis aux inégalités $K' < 0$, $K > 0$, $|2KK'| > nMM'|K + K'|$. Les champs critiques vérifient

$$0 < H[Fp] < m' + m \quad \text{et} \quad 0 < H[Ap] < m' - m < H'[Ap]$$

si

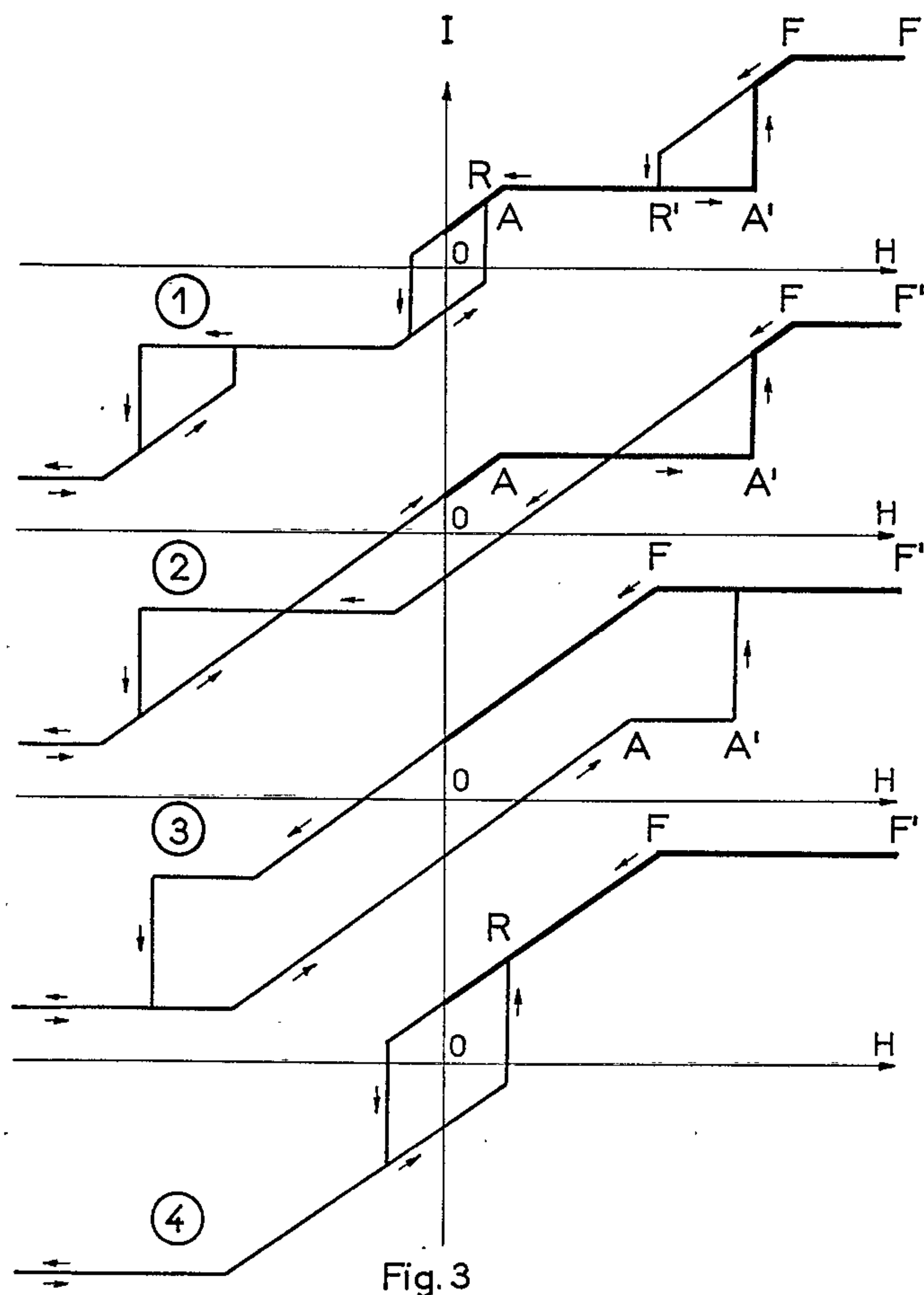
$$\alpha < \beta, \quad m' + m < H[Fp]$$

et

$$0, \quad m' - m < H[Ap] < H'[Ap] \quad \text{si} \quad \alpha > \beta,$$

pourvu que H[Ap] et H'[Ap] soient réels. Aux champs faibles (H positif voisin de zéro), seules sont stables les deux positions obliques (Oa) et (Of) issues des configurations (O) données par la racine double $x = x_0$.

La position (Oa) et son prolongement ($x \leqq x_0$) : elle est la plus stable si $\alpha < \beta$. Le système reste d'abord dans la position oblique (*fig.* 1), puis passe dans la position (Ap) lorsque le seuil H[Ap] est atteint. Il se maintient dans cette configuration jusqu'à atteinte du champ H'[Ap], puis bascule dans la position (Fp) en passant éventuellement par une position oblique intermédiaire.



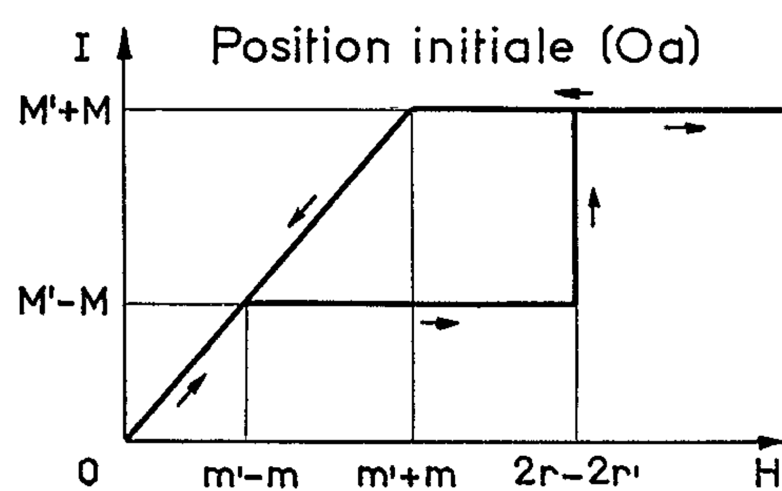
Courbes de première aimantation et cycles d'hystérèse ultérieurs.

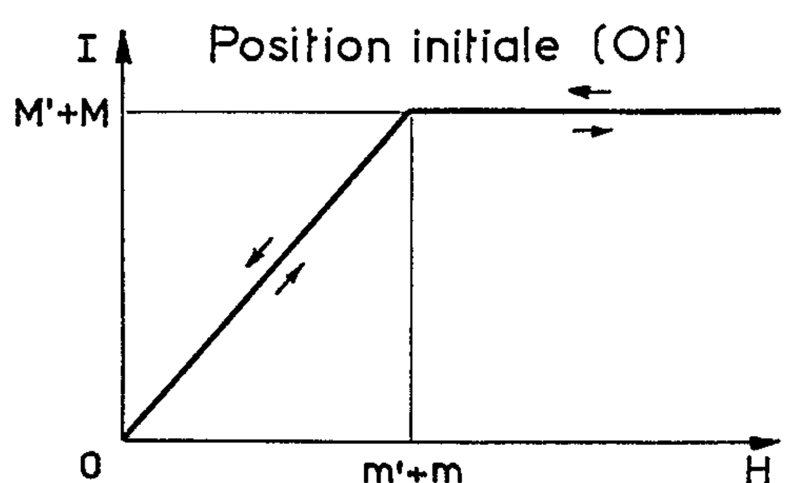
La position (Of) et son prolongement ($x \geqq x_0$) : elle est la plus stable si $\alpha > \beta$. Les moments magnétiques tournent en général continûment jusqu'à atteindre la position saturée, quand H = H[Fp] (*fig.* 2).

Allure des cycles d'hystérèse : il y a quatre types de cycles d'aimantation, qui se succèdent en faisant varier continûment les champs moléculaires m, m' et les champs d'anisotropie r, r' (*fig.* 3). Nous désignons par A le seuil du palier d'aimantation $I = |M - M'|$ quand H = H[Ap], par F le seuil du palier $I = M + M'$ quand H = H[Fp], par A' et par R, R' les discontinuités de I quand H = H'[Ap] et quand $H = H_R, H_{R'}$. En

dehors des paliers AA′ et FF′, l'aimantation I dans la direction du champ est donnée par

$$I = M\cos\theta + M'\cos\theta' = \frac{H}{n + (\alpha - \beta)(1 - x^2)}\,\frac{H}{2n(x^2 - x_0^2)}.$$





Courbes de première aimantation
dans le cas particulier $\alpha = \beta$
Fig. 4

La susceptibilité $\chi = dI/dH$ vérifie en moyenne $\chi > 1/n$ ou $\chi < 1/n$ suivant que $\beta > \alpha$ ou que $\beta < \alpha$ (la dérivée $d\chi/dH$ étant négligée). Dans le cas particulier $\alpha = \beta$, l'aimantation est celle d'un ferrimagnétique isotrope ([3]) et la susceptibilité est égale à $1/n$.

(*) Séance du 1er mars 1965.
([1]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2147.
([2]) L. Néel, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1549.
([3]) A. J. P. Meyer, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4935.

(*Laboratoire Pierre Weiss, Institut de Physique, 3, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Sur un phénomène de réflexions électroniques multiples.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Rivière** et **Pierre Haymann**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Observation par diffraction électronique sous incidence rasante des cristaux de MgO recouverts d'une couche de carbone d'environ 30 Å d'épaisseur. Résultat de l'étude en fonction de l'angle d'incidence et de l'intensité des taches de réfraction.

Nous nous sommes proposé d'étudier la réfraction des électrons à travers une double couche au voisinage de l'incidence rasante. Pour cela, des cubes d'oxyde de magnésium ont été recueillis sur une membrane de carbone à partir des produits de combustion à l'air du magnésium. On recouvre ensuite ces cubes d'une couche de carbone d'environ 30 Å d'épaisseur pour les observer ensuite par microréfraction par réflexion suivant la méthode précédemment indiquée ([1]) afin de n'obtenir sur le diagramme que la région centrale.

Pour étudier la variation de la déviation du faisceau réfracté en fonction de l'incidence des électrons, nous avons construit un porte-échantillon goniométrique qui permet d'incliner l'échantillon d'une vingtaine de degrés autour de la position verticale et d'amener une face du cristal MgO parallèle à son axe d'inclinaison; ce cristal a des dimensions de l'ordre de $1\,\mu^3$.

Considérons la relation $\delta = V_0/2E(\vec{n}_1 \operatorname{tg} i_1 + \vec{n}_2 \operatorname{tg} i_2)$, où δ est le vecteur déplacement défini par Kato ([2]); $\vec{n}_1$ et $\vec{n}_2$ sont les normales aux deux faces adjacentes « éclairées » par les électrons; i_1 et i_2, les angles que font ces normales avec la direction du faisceau d'électrons; V_0 le potentiel interne de la substance réfractante et E le potentiel d'accélération des électrons.

Cette relation fournit la variation de la déviation avec l'angle d'incidence des électrons arrivant sur la première face; elle est encore vérifiée avec une bonne approximation pour un angle d'incidence voisin de l'incidence rasante ($< 89^\circ$).

La figure 1 représente schématiquement l'expérience avec l'aspect de la région centrale du diagramme de microréfraction.

On a tracé sur la figure 2, deux courbes donnant la variation de la déviation avec l'angle d'incidence pour une longueur apparente entre échantillon et diagramme de $H = 1640$ mm, un potentiel d'accélération des électrons de 80 kV et deux valeurs du potentiel interne (16 et 8 V correspondant respectivement à MgO et au carbone). Les courbes expérimentales portées également sur cette figure et obtenues à partir des positions des taches observées se superposent remarquablement aux courbes théoriques.

Nous avons par ailleurs relevé les intensités au voisinage de la tache centrale par une méthode photométrique à partir de plaques photo-

graphiques développées de façon à obtenir des intensités optiques des taches dans la région linéaire de la caractéristique. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.

On peut faire les constatations suivantes :

1° La tache la plus éloignée du centre, ayant 0,2 mm environ de longueur disparaît à partir d'une certaine valeur de l'angle d'incidence des électrons.

2° La tache la plus rapprochée, qui correspond au carbone, semble constituée de deux parties : l'une très intense et d'environ 0,4 mm de longueur, l'autre très étendue et de dimension mal définie.

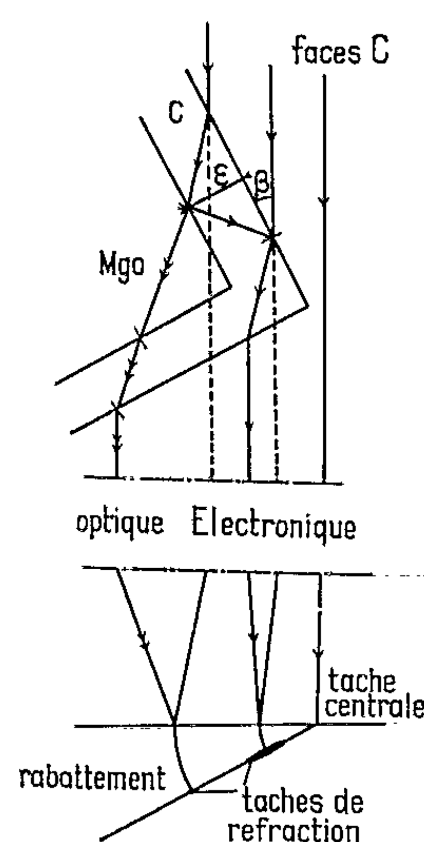


Fig. 1.

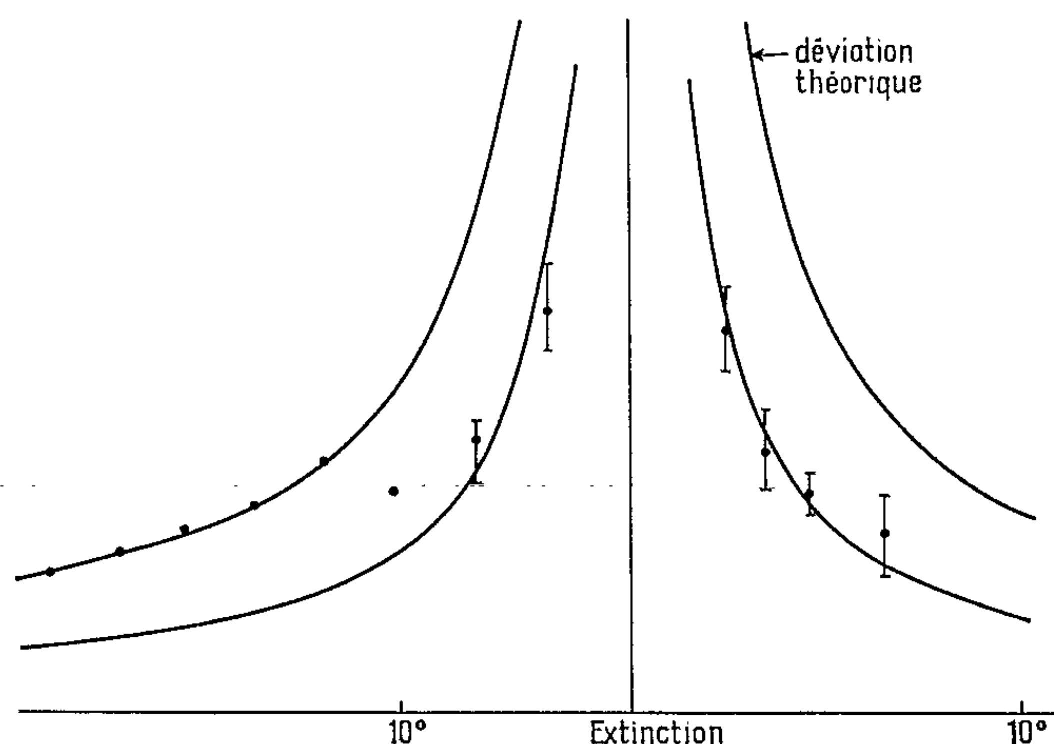


Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma de l'expérience.

Fig. 2. — Courbes théoriques donnant la déviation δ en fonction de l'angle d'incidence (complémentaire de β).

3° En tenant compte des intensités obtenues dans ces deux régions, le maximum d'intensité de la tache la plus rapprochée correspond à un angle d'incidence β_0 sensiblement égal à 3°20′ par rapport à l'incidence rasante (*fig.* 4).

Interprétation. — Les électrons qui traversent la couche de carbone sont déviés par le prisme de carbone. Ceux qui traversent l'oxyde de magnésium sont également déviés et apportent une contribution à l'intensité de la tache la plus éloignée. Mais à partir d'une certaine valeur de l'incidence des électrons sur la première face, l'épaisseur de carbone traversée devient telle que ce dernier flux devient négligeable et cette tache n'est plus visible.

Si l'on tient compte de l'absorption des électrons dans MgO, on trouve pour intensité de la tache réfractée dans la direction α l'expression

$$I_\alpha = \frac{A_0^2}{a^2\mu^2 + \frac{4\pi^2 a^2}{\lambda^2}} \qquad (1)$$

où μ représente le coefficient d'absorption des électrons dans MgO et $a = \text{tg}\, i_1 + \text{cotg}\, i_1$.

Si l'on définit l'étendue de la tache par $\Delta\alpha = 2\alpha_0$ où α_0 est la valeur de la déviation qui correspond à la plus grande pente de la courbe $I(\alpha)$, on trouve par le calcul que $\Delta l = H.\ \Delta\alpha = 0{,}16$ mm. La valeur numérique de μ est donnée par Kamiya ([3]); or, l'expérience fournit la valeur de 0,2 mm. L'accord est donc très bon.

La longueur de la tache de réfraction produite par la couche de carbone, si l'on suppose que l'absorption dans le carbone est suffisamment faible

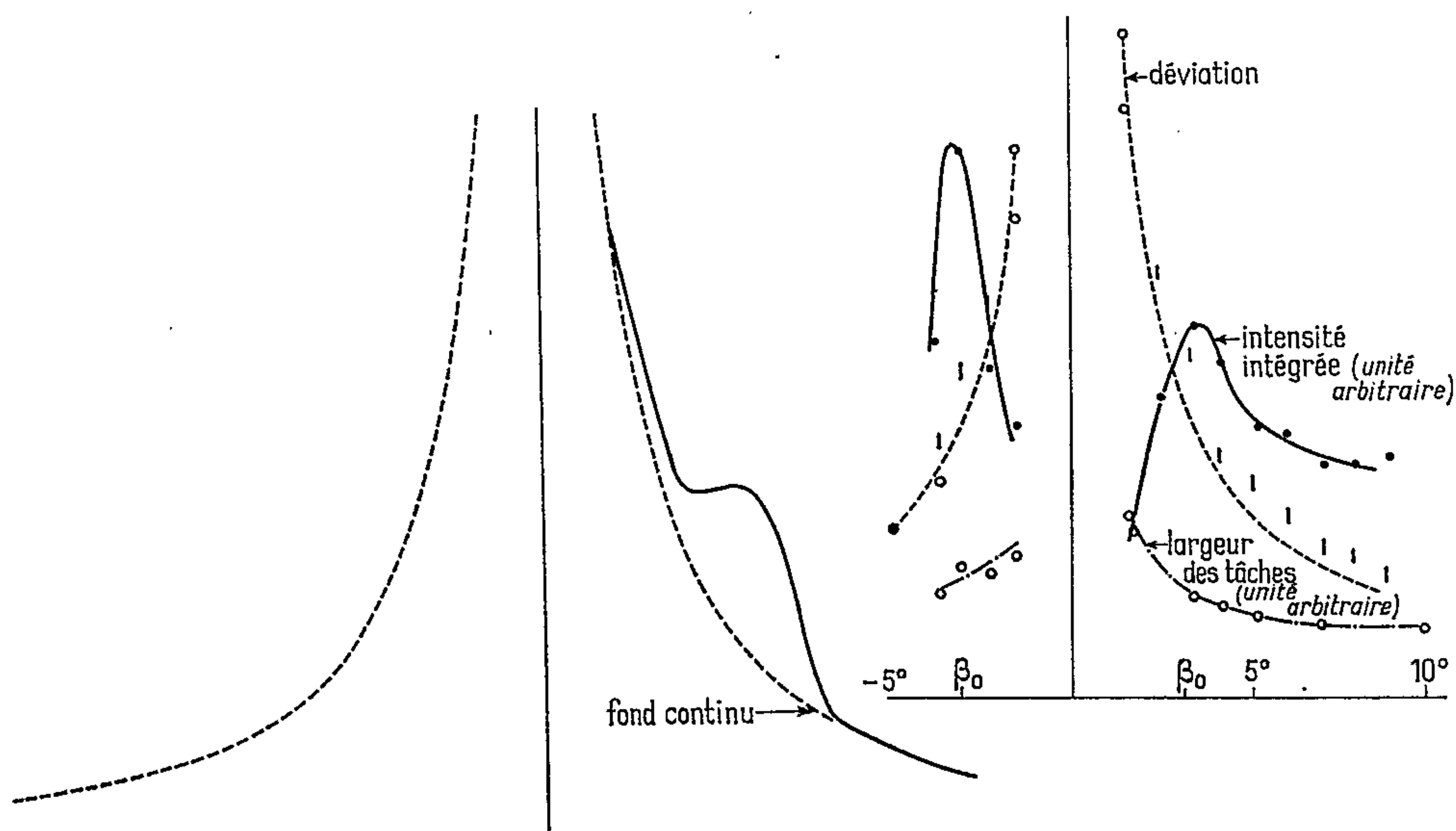


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Courbe photométrique donnant l'intensité de la tache due au carbone suivant sa longueur.

Fig. 4. — Valeurs de l'intensité intégrée en fonction de l'angle β.

pour que cette couche se comporte comme une fente, est donnée par la relation $l = 2\ (\lambda/\varepsilon)\ H$, où l devrait être égal à 4 mm. Or, l'expérience donne 0,4 mm; l'écart entre ces deux valeurs est beaucoup trop élevé pour être couvert par les erreurs expérimentales. Il faut donc supposer un autre mécanisme. Nous avons alors pensé à l'influence des réflexions multiples dans la lame à faces parallèles constituée par la couche de carbone selon un mécanisme analogue à une interférence à ondes multiples puisqu'on doit supposer le faisceau cohérent sur tout le cristal.

Afin de contrôler cette hypothèse, nous avons cherché à exprimer dans ce cas l'intensité de la tache de réfraction. Le calcul conduit à l'expression suivante pour $1^{\circ}30' < \beta < 10^{\circ}$, domaine de validité de cette formule

$$I = \frac{I_0 A \tau^2}{1 - 2\rho_1\rho_2 e^{-\frac{\varepsilon\mu}{\beta}} \cos\frac{4\pi\varepsilon}{\beta\lambda} + (\rho_1\rho_2)^2 e^{-\frac{2\varepsilon\mu}{\beta}}}$$

A est un coefficient d'absorption et τ le coefficient de transmission à travers le carbone; ε est l'épaisseur de la couche de carbone; ρ_1 et ρ_2 sont les coefficients de réflexion sur les faces C; on les obtient aisément à partir de l'équation de Schrödinger :

$$\rho_1\rho_2=\left(\frac{\Delta\beta}{2\beta}\right)^2, \qquad \text{avec} \quad \Delta\beta=\frac{V_0}{2\beta E}.$$

On voit que l'intensité passe par un maximum correspondant à

$$\beta_0=\frac{\varepsilon\mu}{4}=3^\circ 40'.$$

Il est raisonnable de penser que la contribution des ondes électroniques réfléchies diminue rapidement avec le nombre de réflexions. Une longueur de 0,4 mm pour la tache de réfraction correspond au maximum à huit réflexions et par suite la longueur angulaire de la tache est fournie par la relation $2\alpha_0 = 0{,}22\ (\lambda/\varepsilon)$. Le coefficient dépend sans doute peu de l'angle d'incidence et de l'épaisseur de la couche de carbone lorsque celle-ci est comprise entre quelques angströms et une centaine d'angströms.

Ces résultats sont très généraux et permettent de concevoir une méthode expérimentale précise pour mesurer des potentiels internes de couches minces, des coefficients d'absorption et des épaisseurs faibles de couches déposées et nous nous proposons de poursuivre cette étude dans cette voie; ils ont en outre l'intérêt de montrer l'intervention d'interférences à ondes multiples dans le cas des électrons.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J. P. Rivière et P. Haymann, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 485.
(2) N. Kato, *J. Phys. Soc. Japan*, 7, 1952, p. 397.
(3) Y. Kamiya, *Japan J. Appl. Phys.*, 2, 1963, p. 386.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Oscillations haute fréquence et accélération d'électrons dans une décharge du type PIG à cathodes froides.* Note (*) de MM. **Samuel Bliman**, **André Bouchoule** et **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Dispositif expérimental.* — La figure 1 donne un schéma du montage expérimental utilisé : deux cathodes froides en aluminium sont disposées sur l'axe O_z à l'extérieur de l'anode; celle-ci est constituée par une cavité cylindrique pouvant résonner naturellement à 3 020 MHz sur le mode TM_{010}, ce qui permet de déterminer une valeur moyenne de la densité électronique dans la décharge, par la méthode du glissement de fréquence. Le diamètre de la décharge est sensiblement égal à celui des trous de 10 mm de diamètre percés dans les flancs de l'anode. Ce montage est très différent de l'ancien [(1), (2)], dans lequel l'anode était formée de deux anneaux séparés par un tube de verre de 100 mm environ de longueur.

Les signaux H. F. émis peuvent être détectés par quatre sondes : deux sondes fixes sensibles à la composante azimutale du champ magnétique H_0, placées sur l'une des faces planes de la cavité, à la même distance de l'axe, mais décalées de 90° en azimut, et deux sondes mobiles radialement et longitudinalement, sensibles l'une au champ électrique E_z, l'autre à la composante H_z du champ magnétique.

Une des cathodes est percée en son centre d'un trou de diamètre de 3/10 de millimètre; un système d'électrodes portées à des potentiels convenables permet l'analyse en vitesses des électrons traversant la cathode. L'ensemble de la décharge est parfaitement symétrique; le gaz est injecté au milieu de l'anode. Le champ magnétique, homogène à mieux que 2 % sur toute la longueur de la décharge, est produit par un solénoïde extérieur et peut atteindre une valeur maximale de 500 gauss.

2. *Résultats.* — 1° Dans certaines régions du domaine de fonctionnement défini par les trois paramètres indépendants suivants : tension de décharge V, champ magnétique B, pression p, on observe l'existence d'une émission intense de signaux H.F., d'amplitude stable et quasi monochromatique. Deux paramètres étant fixes, l'émission se produit dans une plage relativement étroite, mais bien reproductible, du troisième.

Par exemple, pour $p = 5{,}5 \cdot 10^{-3}$ torr et $B = 240$ gauss une émission existe pour $920 < V < 1140$ volts et la fréquence d'oscillation varie continuement lorsque V croît de 562 à 600 MHz, valeur légèrement inférieure à celle de la fréquence cyclotron des électrons f_{ce}. Dans ce domaine, la fréquence plasma f_p varie légèrement, car l'intensité de décharge croît lentement lorsque V et B augmentent ($1{,}9 \cdot 10^3$ à $2{,}2 \cdot 10^3$ MHz).

De même, pour $V = 1080$ volts, $p = 5{,}5 \cdot 10^{-3}$ torr, les oscillations apparaissent pour $230 \leq B \leq 275$ gauss.

Enfin si V = 1150 volts et B = 250 gauss, on peut obtenir le phénomène pour $2.10^{-3} < p < 6.10^{-3}$ torr.

Ces valeurs de p, B et V sont relatives à l'hélium. Des expériences du même type ont été réalisées avec d'autres gaz rares : Ne, Kr, Ar. Des oscillations semblables ont été observées, présentant les mêmes caractéristiques, ce qui montre l'origine électronique du phénomène.

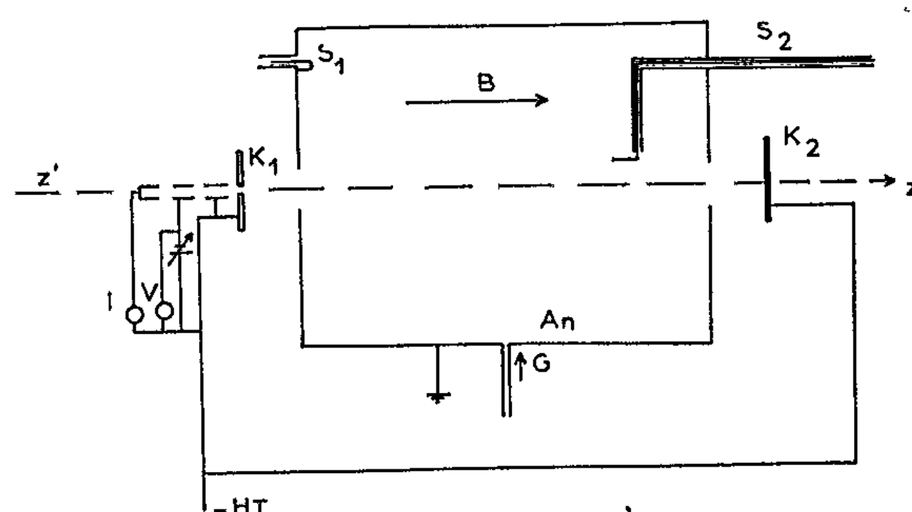


Fig. 1. — Schéma du dispositif.
K_1, K_2, cathodes; An, anode; S_1, S_2, sondes H. F.; G, entrée du gaz.

Le domaine (p, V) de fonctionnement se trouve seulement décalé lorsqu'on change la nature du gaz. Par contre, avec l'hydrogène, les phénomènes sont beaucoup plus complexes.

2° Dans le domaine d'émission H. F., les oscillations n'existent que sur trois fréquences privilégiées, f_1, f_2 et f_3, qui ne sont jamais entre elles

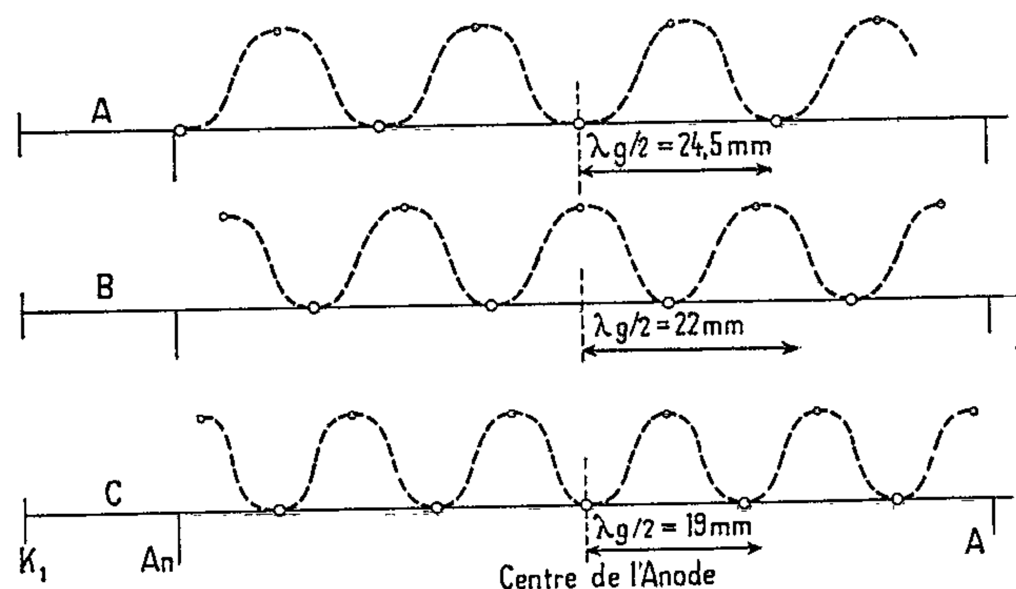


Fig. 2. — Aspect du système d'ondes stationnaires.
V = 1130 volts.
A-I = 9,2 mA; f_{ce} = 640 MHz; f_1 = 538 MHz.
B-I = 9,5 mA; f_{ce} = 675 MHz; f_1 = 595 MHz.
C-I = 9,7 mA; f_{ce} = 730 MHz; f_1 = 650 MHz.

dans un rapport simple. Par exemple, pour f_{ce} = 675 MHz et f_p = 2140MHz, on observe : f_1 = 587 MHz, f_2 = 1155 MHz, f_3 = 2440 MHz.

3° A l'aide des deux sondes mobiles, on a pu mettre en évidence l'existence d'un système d'ondes stationnaires relativement simple, correspondant à la fréquence f_1 (le signal émis à cette fréquence ayant une puissance très supérieure à ceux qui correspondent à f_2 et f_3).

Le système d'ondes stationnaires s'étend en dehors de l'anode, mais ne s'appuie pas exactement sur les plans métalliques des cathodes : il existe une zone d'extrémité perturbée, qui permet l'évolution avec la fréquence de la répartition des champs H. F. : pour une valeur donnée de f_1, on observe n demi-longueurs d'ondes $\lambda g/2$; lorsque f_1 croît, $\lambda g/2$ varie;

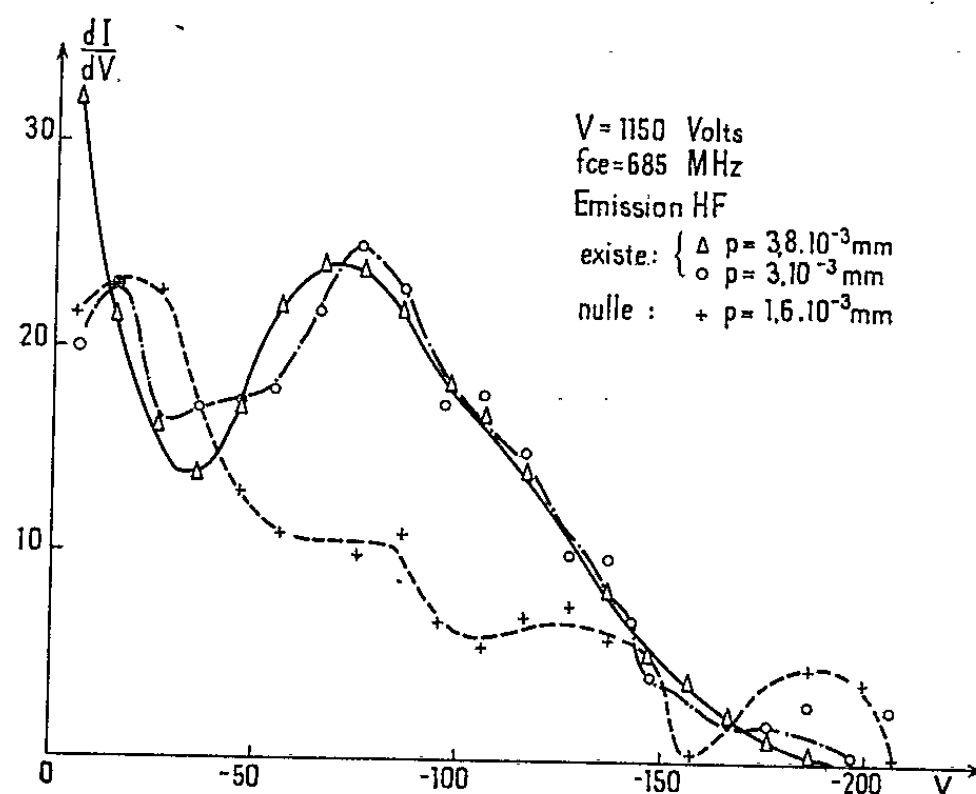


Fig. 3. — Évolution du spectre d'énergie des électrons en fonction de B.

le nombre de maximums restant égal à n, puis brutalement f_1 continuant à croître, une réorganisation du système d'onde stationnaire, conduit à $(n+1)$ maximums. La représentation de ces ondes stationnaires est

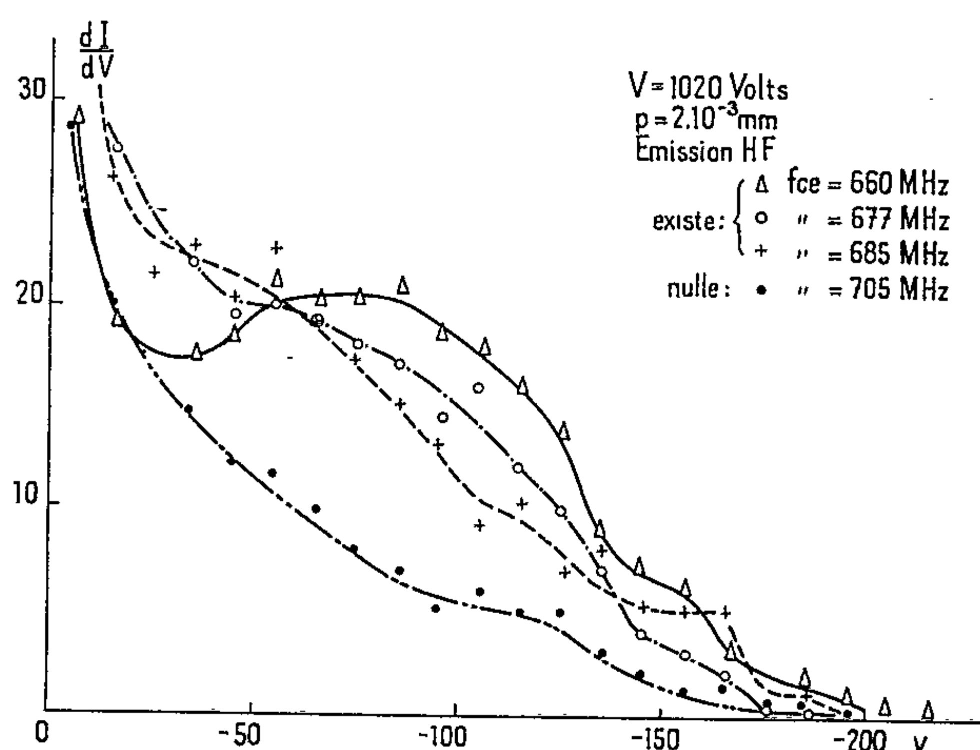


Fig. 4. — Évolution du spectre d'énergie des électrons avec la pression.

donnée sur la figure 2, dans un cas où V est fixe : 1130 volts, et où B varie, pour trois valeurs de la fréquence émise. Lorsque la fréquence augmente, la vitesse de phase de l'onde reste sensiblement constante.

4° L'onde émise semble avoir une structure complexe, car à côté de la composante E_z, on peut toujours obtenir un signal H. F. fourni par

une composante H_z, dont les maximums s'intercalent entre ceux de E_z. L'amplitude de H_z est toujours très faible devant celle de E_z : il s'agirait donc d'une onde hybride, à prédominance TM.

5° En plaçant une sonde près de la colonne de plasma, et sans précautions particulières pour adapter les impédances, la puissance globale du signal rayonné est *supérieure à* 50 mW. La raie de fréquence f_1 dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 1,5 MHz est de loin prépondérante : son niveau est à 30 dB au-dessus de celui de la raie f_2, et à 50 dB au-dessus de la raie f_3. Le niveau du bruit diminue fortement lorsque l'oscillation cohérente s'établit, et la raie f_3 est très nettement visible.

6° Une analyse de vitesses des électrons, effectuée grâce au système électrostatique à champ retardateur placé en arrière de l'une des cathodes, a permis de mettre en évidence l'apparition simultanée de l'émission H. F. et d'une quantité importante d'électrons accélérés. Lorsque l'oscillation existe, des électrons acquièrent une énergie supplémentaire de l'ordre de 100 eV (*fig.* 3). On retrouve ce phénomène dans différentes plages de pressions (*fig.* 4) ou de tensions. On peut également noter qu'il existe toujours dans ce type de décharge, en l'absence d'oscillations, des électrons rapides ayant une énergie supérieure à la tension de décharge et capables par suite de franchir la cathode.

3. *Origine de l'émission.* — L'apparition simultanée d'une oscillation H. F. particulièrement puissante et monochromatique, et d'électrons accélérés permet d'envisager l'existence dans la décharge PIG de phénomènes d'interaction entre les deux faisceaux d'électrons rapides issus des cathodes et le plasma stationnaire. Plusieurs autres observations viennent à l'appui de cette hypothèse :

— la vitesse des électrons (calculée à partir de la tension d'arc) est très voisine de la vitesse de phase de l'onde de fréquence f_1 (mesurée grâce aux ondes stationnaires);

— l'étude du diagramme de dispersion du système, effectuée théoriquement à l'approximation quasi statique, montre la possibilité d'instabilités à une fréquence légèrement inférieure à la fréquence cyclotron;

— enfin, l'existence des trois fréquences émises ($f_1 < f_{ce}$; $f_{ce} < f_2 < f_p$, $f_3 < f_p$) peut être prévue à partir du diagramme de dispersion d'une colonne de plasma cylindrique placée dans un champ magnétique homogène ([3]).

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) S. BLIMAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3034.

(2) S. BLIMAN, *C. R. VIe Congrès intern. Phén. Ionis. Gaz*, Paris, III, 1963, p. 233.

(3) M. CAMUS, Communication Ve *Congrès Tubes hyperfréquences*, Paris, septembre 1964 (*Ondes lentes dans des colonnes de plasma*) (sous presse).

(*Institut d'Électronique, Bâtiment* 220, *Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Anisotropies optiques moléculaires et polarisabilités moyennes de quelques acides gras linéaires et ramifiés en α.* Note (*) de MM. **Luong The Man, Claude Clément** et **Pierre Bothorel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Un certain nombre d'acides gras ramifiés en α ayant été préparés, dont certains pour la première fois, leurs anisotropies optiques moléculaires γ^2 ont été déterminées en mesurant la diffusion Rayleigh dépolarisée de solutions diluées dans le cyclohexane. Ces anisotropies optiques ont été comparées à celles des acides gras linéaires correspondants. La ramification en position α entraîne une modification très importante de γ^2.

Les acides gras ramifiés en position α ont des propriétés souvent très différentes de celles des acides gras linéaires correspondants ([1]). Une dizaine d'entre eux ayant été préparés, dont certains pour la première fois, quelques-unes de leurs propriétés physicochimiques ont été étudiées par l'un des auteurs ([2]). Dans cette Note sont exposés seulement les résultats obtenus par l'étude de la réfraction moléculaire et de la diffusion Rayleigh dépolarisée.

Les réfractions moléculaires R_M des acides gras aliphatiques liquides à 25°C ont été mesurées à 25°C ($\lambda = 5\,460$ Å) et les polarisabilités optiques moyennes $\bar{\alpha}$ correspondantes calculées (*fig.* 1). On voit que R_M et $\bar{\alpha}$ croissent régulièrement en fonction de *n*, la ramification n'apportant aucun incrément particulier. Le module de réfraction moléculaire relatif à l'augmentation de la chaîne carbonée d'un groupement $-CH_2-$ est de 4,65 cm³, en excellent accord avec celui trouvé par l'un de nous dans les alcanes normaux ([3]). Il est également possible de calculer le module relatif au groupement carboxylique $R_M(-CO_2H-) = 6{,}67$ cm³ ($\lambda = 5\,460$ Å). Ce module a été mesuré également pour une longueur d'onde de 5 893 Å (doublet du sodium); la valeur obtenue, 6,64 cm³, est pratiquement identique à celle proposée primitivement par Denbigh (6,62 cm³) ([4]).

L'étude de la diffusion Rayleigh dépolarisée des solutions diluées, permet de déterminer l'anisotropie optique moléculaire γ^2 du soluté. Les valeurs de γ^2 de ces acides gras ramifiés et de quelques acides gras linéaires ont été mesurées en solution diluée dans le cyclohexane, à l'aide de la technique mise au point récemment ([6]). La variation de γ^2 en fonction du nombre *n* d'atomes de carbone de l'acide est représentée sur la figure 2. L'anisotropie optique moléculaire des acides linéaires croît régulièrement avec *n*. On peut remarquer cependant pour les premiers termes que cette variation n'est pas exactement la même quand *n* est pair ou impair. De façon générale, tous les acides aliphatiques ramifiés en α ont des anisotropies optiques très inférieures à celles des acides linéaires correspondants. Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'on sait qu'un acide gras aliphatique aurait une anisotropie optique maximale si toutes ses liaisons atomiques carbone-

carbone se trouvaient dans un plan, formant une chaîne en zigzag régulière ([7]). Comme on s'y attend également, pour un même nombre d'atomes de carbone, un acide éthylé à une anisotropie optique inférieure à celle du dérivé méthylé. Par contre, quand le groupement substituant est aussi important que la chaîne principale, comme dans l'acide décyl-2 dodécanoïque, l'anisotropie optique moléculaire se rapproche de celle de l'acide linéaire correspondant.

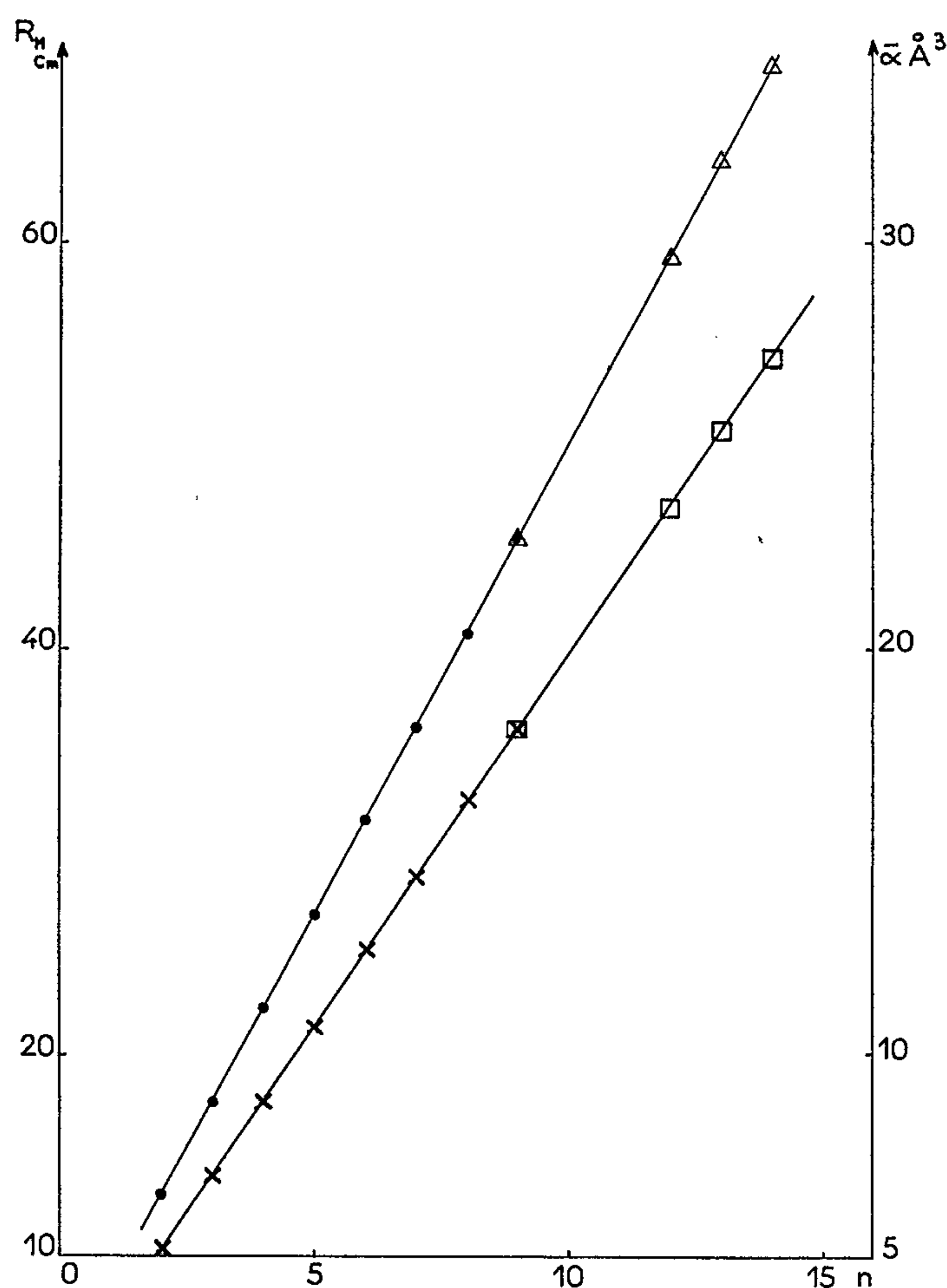


Fig. 1. — Réfraction moléculaire R_M [●, acides gras linéaires : $CH_3(CH_2)_{n-2}CO_2H$; △, acides gras ramifiés en α]. Polarisabilité optique moyenne $\bar{\alpha}$ (×, acides gras linéaires; □, acides gras ramifiés en α).

La simple observation des valeurs de γ^2 ne permet pas de tirer des conclusions détaillées sur la structure géométrique et électronique de ces acides gras. Une interprétation plus complète doit tenir compte de l'association par ponts hydrogènes des molécules d'acides gras et de la présence de très nombreux isomères de rotation ([7]). Mais, en attendant les résultats de cette étude, on voit que la simple connaissance des valeurs de γ^2 apporte des renseignements intéressants : l'anisotropie optique moléculaire est très

sensible à la pureté de l'acide et à l'existence d'une ramification en position α. Des acides ramifiés voisins, comme l'acide diméthyl-2.2 dodécanoïque et de l'acide éthyl-2 dodécanoïque ont des anisotropies optiques moléculaires différant de plus de 10 %. L'étude de la diffusion Rayleigh dépolarisée peut être dans ce cas considérée comme une bonne méthode d'analyse des isomères de position.

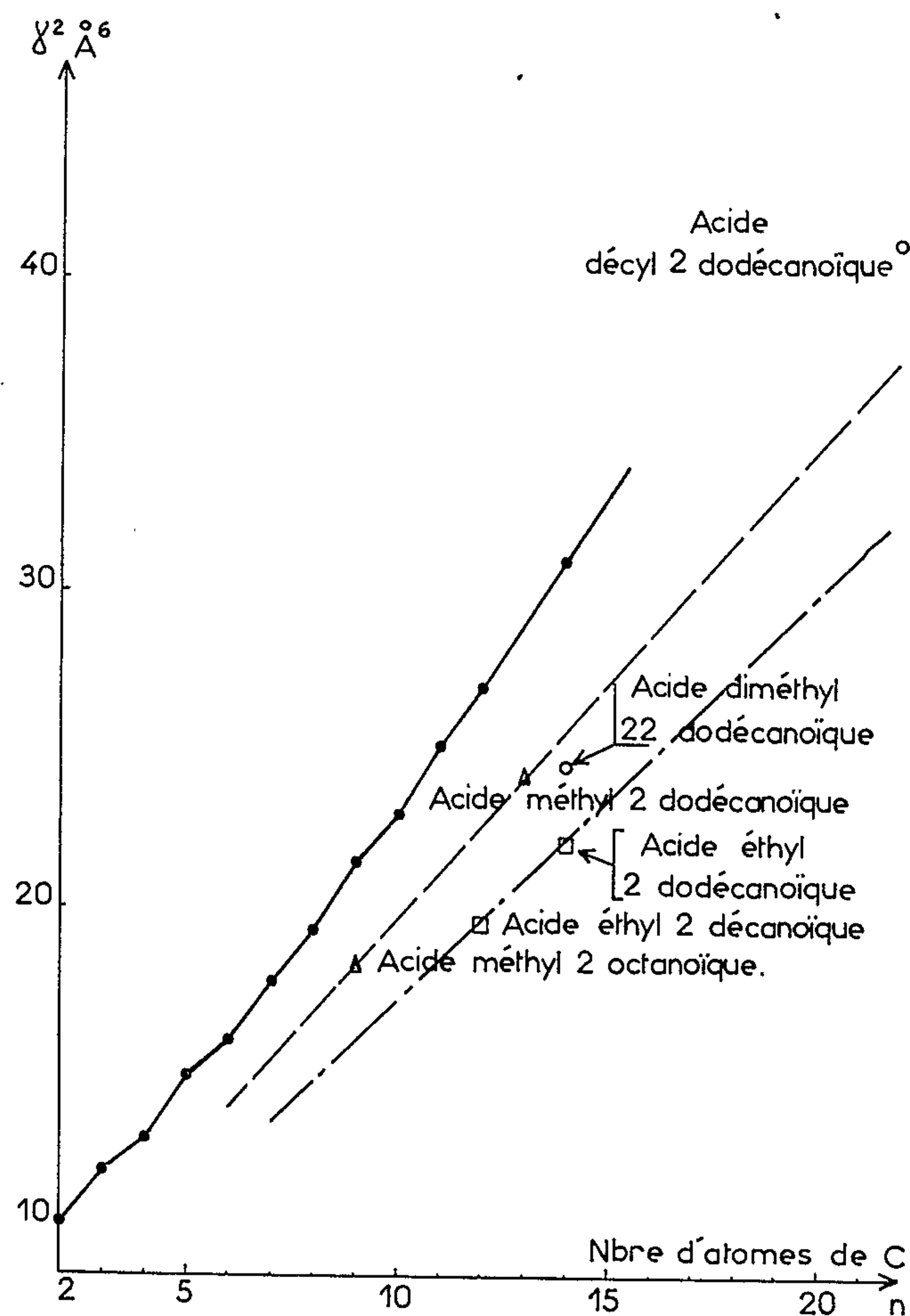


Fig. 2. — Anisotropies optiques moléculaires γ^2 ($\lambda = 5\,460$ Å).
[●, acides gras aliphatiques linéaires : $CH_3(CH_2)_{(n-2)}CO_2H$].

Aux concentrations des solutions utilisées dans cette étude (0,1 à 2 mol.l^{-1}) les acides gras se trouvent pratiquement sous la forme de dimères [8]. Cette association apparaît quand on compare l'anisotropie optique moléculaire de l'acide laurique ($n = 12$; $\gamma^2 = 26{,}9$ Å^6) à celle du laurate de méthyle ($\gamma^2 = 16{,}1$ Å^6) qui est forcément à l'état de monomère; la dimérisation tend à augmenter l'anisotropie optique moléculaire apparente du motif monomère, pouvant aller jusqu'à la doubler.

Les anisotropies optiques moléculaires de quelques acides gras contenant des substituants cyclohexyle ou phényle ont également été mesurées

en solution dans le cyclohexane (*voir* tableau I). La présence d'un cycle benzénique modifie considérablement l'anisotropie optique moléculaire de l'acide gras.

TABLEAU I.

Composé.	γ^2 (Å^6).
Acide cyclohexyl-2 dodécanoïque...................	55,8
» phényl-2 dodécanoïque......................	78,5
» diphényl-2.2 dodécanoïque..................	150
» éthyl-2 phényl-2 dodécanoïque..............	135

On voit, d'après les résultats précédents, qu'il est beaucoup plus intéressant pour le chimiste, de connaître l'anisotropie optique moléculaire d'un composé organique plutôt que sa polarisabilité optique moyenne. La seconde peut être considérée comme un simple contrôle de la formule moléculaire semi-développée, tandis que la première est directement liée à la structure géométrique de la molécule et aux interactions intra et intermoléculaires.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, IX, 1939, p. 295 à 365 et 620; *Progress in the chemistry of Fats and other lipids*, VII, part I, Pergamon Press, London, 1963.
(2) LUONG THE MAN, Résultats non publiés.
(3) C. CLÉMENT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 863.
(4) K. G. DENBIGH, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, p. 936-948.
(5) C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 494.
(6) J.-J. PIAUD, *Thèse d'Ingénieur-Docteur* (*J. Chim. Phys.*, 1962 p. 215-231); C. CLÉMENT, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1962; C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 878-883).
(7) C. CLÉMENT et P. BOTHOREL, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 1262-1270.
(8) D. HADZI et N. SHEPPARD, *Proc. Roy. Soc.*, A, 216, 1953, p. 247-266; P. J. CORISH et D. CHAPMAN, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1746-1751.

(*Laboratoire de Lipochimie, C. N. R. S., Bellevue*
et *Laboratoire de Chimie physique*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur le spectre d'absorption infrarouge du triéthylgallium*. Note (*) de M. **Jacques Chouteau**, Mlle **Gisèle Davidovics**, MM. **Franck d'Amato** et **Louis Savidan**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le triéthylgallium est monomère à l'état de vapeur, et associé à basse température dans le benzène et le cyclohexane. Les spectres infrarouges réalisés sous les états liquide, solution et vapeur nous permettent de conclure que le triéthylgallium est monomère à une température voisine de 30°.

On propose une interprétation du spectre infrarouge entre 4 000 et 400 cm⁻¹.

1. État d'association du triéthylgallium. — D'après des travaux antérieurs, le triéthylgallium serait monomère à l'état de vapeur ([1]) et partiellement associé en solution dans le benzène et le cyclohexane à basse température ([2]).

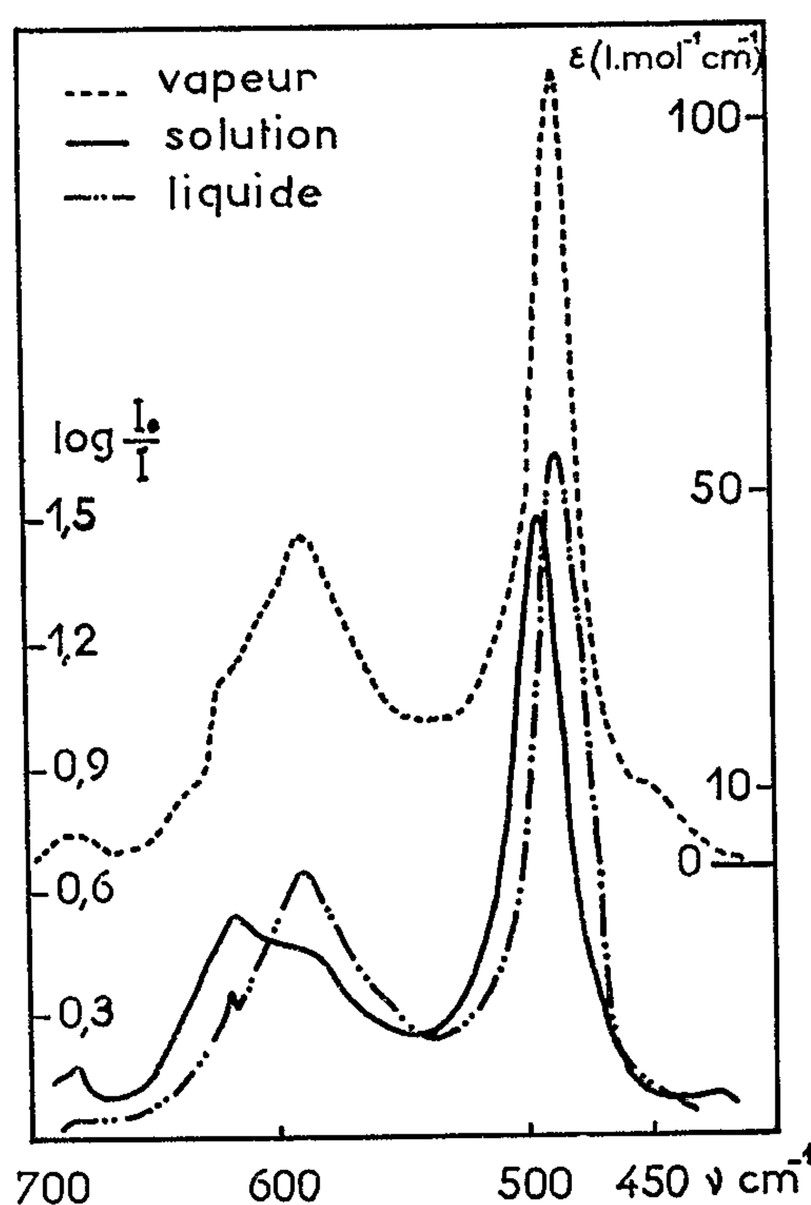
Afin de déterminer l'état d'association de ce composé à la température ordinaire, nous avons comparé son spectre d'absorption infrarouge sous les états liquide, solution et vapeur à une température voisine de 30°C (*fig.* 1, tableau I).

Tableau I.

Attributions.	Liquide.	Solution. dans CCl_4.	Vapeur.
$\nu_a(CH_3)$ (A″)	–	3 005 e	–
$\nu_a(CH_2)$ (A″)	–	2 948 FF	2 965
$\nu'_s(CH_3)$ (E′)	–	2 932 e	–
$2\delta_a(CH_3)$ (A″)	–	2 900 m	2 895
$\nu'_s(CH_2)$ (E′)	–	2 868 F	2 880
$2\delta'_s(CH_2)$ (E′)	2 796 f	2 808	–
$2\delta'_s(CH_3)$ (E′)	2 730 f	2 730	–
$\delta_a(CH_3)$ (A″)	1 460 F	1 459	1 463
$\delta_a(CH_3)$ (A″)	1 455 e	1 452	–
$\delta'_s(CH_2)$ (E′)	1 408 F	1 413	1 415 f
$\delta'_s(CH_3)$ (E′)	1 374 F	1 376	1 388 1 382 1 378
$w(CH_2)$ (E′)	1 230 m	–	1 230
$w(CH_2)$ (E′)	1 190 ff	–	–
$r(CH_3)$	1 097 f	–	–
$r(CH_3)$	1 057 f	–	1 066
$\tau(CH_2)$ (A″) ou $r(CH_3)$	1 002 FF	–	998
ν_d(C—C) (E′) et $r(CH_3)$	957 m 936 ff	–	963
Impureté	896 ff	–	–
»	734 ff	–	734
		dans le cyclohexane.	
Combinaison	670 ff	669 e	670
$r(CH_2)$ (A″)	640 F	639 F	640
ν_d(Ga—C) (E′)	538 FF	538 FF	544
Impureté	496 ff	–	496

FF, très forte; F, forte; f, faible; ff, très faible; m, moyenne; e, épaulement.

Les trois spectres entre 800 et 400 cm^{-1}, sont pratiquement identiques, ce qui signifie que le triéthylgallium est très certainement monomère à la température ordinaire. La région 800-400 cm^{-1} du spectre de vibration est celle où doivent se manifester les vibrations de valence Ga—C [(3), (4)] par comparaison avec les résultats d'Hoffmann (5) sur le triéthylaluminium.



Spectre infrarouge du triéthylgallium. Solution dans le cyclohexane : concentration : 0,3 mole.l^{-1}, épaisseur de la cuve : 0,01 cm. Spectromètre Perkin-Elmer modèle n° 125 à réseaux, largeur de fente spectrale : ≃ 1,5 à 1 cm^{-1} de 3 600 à 700 cm^{-1} et 3,75 cm^{-1} à 400 cm^{-1}.

2. Interprétation du spectre de vibration du triéthylgallium. — 1° *Vibrations du squelette* Ga$(CC)_3$. — La molécule de triméthylgallium est monomère et possède un squelette GaC_3 plan, de symétrie D_{3h} (3), en raison des seuls trois électrons périphériques engagés dans trois liaisons équivalentes dans les molécules de type GaR_3.

[Le moment dipolaire faible (0,2 D) mesuré par Strohmeier (6) permet même d'envisager pour la molécule de triéthylgallium un squelette Ga$(CC)_3$ plan, de symétrie D_{3h}].

En considérant les atomes d'hydrogène comme formant une masse ponctuelle avec les atomes de carbone, le dénombrement et l'activité (R, Raman; IR, infrarouge) des vibrations du squelette seraient : $2A'_1$(R) + $1A'_2$ + $2A''_2$(IR) (déformation hors du plan des liaisons C—C

où Ga—C) + 4 E′(R et IR) (vibrations de valence ν_a des liaisons C—C et Ga—C ou déformation plane δ_a des mêmes liaisons) + 1 E″(R).

Pour le triméthylgallium la vibration νd(Ga—C) (E′) a une fréquence de 570 cm^{-1} [3], la vibration correspondante du triéthylgallium se situe à 538 cm^{-1} [4]. La vibration δ_a(Ga—C) (E′) n'a pas été caractérisée pour $Ga(CH_3)_3$ mais on la situe, pour le triéthyl-bore, à 287 cm^{-1} [7]. Cette vibration du triéthylgallium de fréquence certainement inférieure à 400 cm^{-1} de même que les vibrations δ(C—C) (E′), γ(Ga—G_3) (A''_2) et γ(C—C) (A''_2) sont hors de notre domaine spectral.

Nous faisons correspondre à la vibration ν(C—C) (E′) une bande d'absorption à 957 ou 936 cm^{-1} (tableau I).

2° *Vibrations de la molécule* $Ga(CH_2)_3(CH_3)_3$. — La position occupée par les atomes d'hydrogène détermine la symétrie de la molécule. Le nombre restreint de maximums, présents dans le spectre infrarouge, est compatible avec une symétrie assez élevée : C_3 ou C_{3h}.

Une molécule $Ga(CH_2)_3(CH_3)_3$ de symétrie C_3 possèderait 20 vibrations de type A symétriques et 20 vibrations de type E doublement dégénérées, toutes actives en diffusion et absorption.

Pour une molécule de symétrie C_{3h} le dénombrement et l'activité des vibrations seraient

$$11A'(R) + 9A''(IR) + 12E'(R \text{ et } IR) + 8E''(R).$$

Nous adopterons provisoirement la symétrie C_{3h} dans l'interprétation du tableau I, sans nous dissimuler que l'examen du spectre infrarouge ne peut seul permettre de décider de la symétrie de la molécule; par suite de l'analogie entre le spectre du triéthylgallium et celui du Plomb tétraéthyle [8], et, en raison de la masse de l'atome de gallium, le couplage à travers cet atome doit être assez faible.

Le spectre du triméthylgallium révèle un effet de masse important de l'atome de gallium sur les vibrations du groupement CH_3, notamment sur les vibrations de balancement que Hall [3] situe à 720 et 766 cm^{-1}.

Nous pensons qu'un effet de masse semblable sur le groupement méthylène rend plausible l'attribution de l'absorption à 640 cm^{-1} à la vibration de balancement de CH_2.

On constate que toutes les vibrations actives en absorption et dénombrées pour un modèle de symétrie C_{3h} n'apparaissent pas dans le spectre infrarouge; bien qu'à ce modèle corresponde le nombre le plus faible de vibrations possible pour $Ga(CH_2)_3(CH_3)_3$ (en accord avec la structure monomère proposée pour cette molécule).

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) C. A. Kraus et F. E. Toonder, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 19, 1933, p. 298.

(2) L. M. Dennis et W. Patnode, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 182; W. Strohmeier, K. Humpfner, K. Miltenberger et F. Seifert, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 537.

([3]) J. R. Hall, L. A. Woodward et E. A. V. Ebsworth, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 1249.
([4]) F. Oswald, *Z. Analyt. Chem.*, 197, 1963, p. 309.
([5]) E. G. Hoffmann, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 616 et *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1963, p. 1467.
([6]) W. Strohmeier et K. Humpfner, *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 1010.
([7]) W. J. Lehmann, C. O. Wilson et I. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 781.
([8]) P. Taimsalu et J. L. Wood, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 1754.

(*Département de Chimie organique et Centre Technique de Spectrographie infrarouge, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la croissance par irradiation de l'uranium à 77°K.* Note (*) de MM. **Nobuyuki Sasao, Claude Weinberg** et **Yves Quéré**, présentée par M. Francis Perrin.

La croissance de l'uranium par irradiation aux neutrons à 77°K a été mesurée à la température même d'irradiation. Les coefficients de croissance vrais sont donnés. Une partie de cette croissance disparaît par recuit à la température ambiante. Le rôle prépondérant de la densité en défauts cristallins est souligné.

Un monocristal d'uranium soumis à une irradiation de neutrons subit un changement de forme (allongement suivant la direction [010], rétrécissement suivant la direction [100]) sans variation appréciable de volume (1).

Ce phénomène, désigné sous le nom de *croissance* n'est pas le propre de l'uranium mais semble se retrouver dans le cas de presque tous les métaux anisotropes (2); il est lié à la présence dans le métal après irradiation de boucles de dislocation qu'on observe au microscope électronique, interstitielles ou lacunaires, et qui donnent lieu aux changements de forme macroscopiques observés (3). Pour de faibles irradiations, on désigne par coefficient de croissance l'expression

$$G = \frac{1}{\tau}\frac{\Delta l}{l},$$

où τ est le taux de combustion (rapport du nombre d'atomes ayant subi la fission au nombre total d'atomes) et $\Delta l/l$ l'allongement relatif dans la direction [010].

On observe également la croissance dans le cas d'échantillons présentant une texture; dans ce dernier cas, il a été montré que le coefficient G croît lorsque la température d'irradiation décroît. Ainsi, pour de l'uranium fortement écroui, G, égal à 4 000 environ à 300°K devient égal à 10 000 environ à 77°K [(2), (4)] et à 20 000 à 20°K (5).

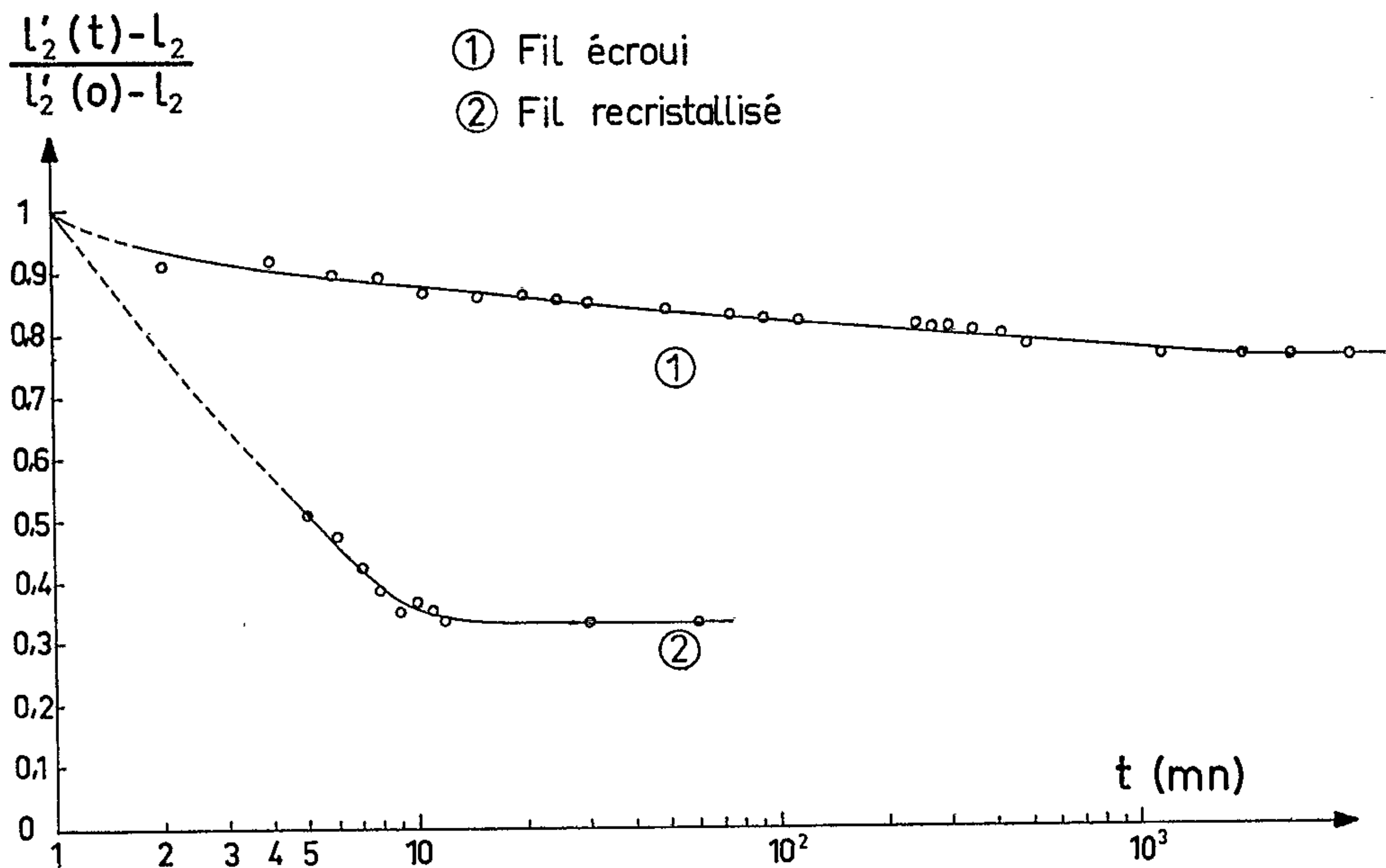
Il est vrai que les mesures de longueurs étaient faites avant et après irradiation à température ordinaire; un effet éventuel de recuit entre la température d'irradiation et la température de mesure est dès lors impossible à déceler.

Une expérience plus récente (6) semble infirmer ces résultats. Le coefficient de croissance mesuré cette fois au cours de l'irradiation même est, au contraire, trouvé négligeable. Il s'agit dans ce cas d'un échantillon monocristallin.

Pour tenter de dénouer cette contradiction apparente, nous avons irradié à 77°K dans le réacteur *Triton* de Fontenay-aux-Roses (7), des fils polycristallins d'uranium, à forte texture, et avons mesuré leur longueur après irradiation, *sans réchauffage*, dans un vase Dewar muni de lames de verre optique non argenté. L'appareil de mesure est un microcomparateur à deux lunettes qui permet des mesures à $\pm 3\,\mu$ dans l'air et $\pm 6\,\mu$ dans l'azote liquide.

Le flux d'irradiation, mesuré grâce à des moniteurs au cobalt était $4,5.10^{12}$ n. thermiques.$cm^{-2}.s^{-1}$. Après une irradiation de 5 h, le taux d'irradiation obtenu était $0,29.10^{-6}$.

Échantillons. — Les échantillons utilisés sont des fils d'uranium de qualité nucléaire courante, de diamètre 200 μ. Ces fils sont ou bien bruts d'écrouissage ou bien recuits en phase α, 3 h à 600°C. Dans les deux cas, il existe une texture [010] le long de l'axe du fil. Celle-ci, commodément appréciée par des mesures de dilatation thermique entre 20 et 150°C ([8]), est forte pour les fils recuits, moyenne pour les fils écrouis.



Recuit à 20°C, de la croissance de fils d'uranium irradiés à 77°K. Pour la signification de l'_2 et l_2, *voir* le texte.

Résultats. — Nous désignons par

l_1 la longueur d'un fil mesurée à 77°K avant irradiation;

l'_1 sa longueur après irradiation à 77°K.

Nous reportons dans le tableau I les valeurs de $(l'_1 - l_1)/l_1$ qui mesurent l'allongement par irradiation à 77°K. On en déduit un coefficient de croissance apparent g_1, d'où un coefficient de croissance $G_{[010]}$ rapporté à la direction [010] grâce à un coefficient de texture évalué par dilatométrie ([8]).

Tableau I.

Valeurs des allongements et des coefficients de croissance d'uranium polycristallin irradié à 77°K.

Pour la signification de l_1, l'_1, g_1, $G_{[010]}$ et g_2, *voir* le texte.

	$\frac{l'_1 - l_1}{l_1}$.	g_1.	$G_{[010]}$.	g_2.
Uranium écroui................	4.10^{-3}	13 700	23 300	10 500
» recristallisé...........	$1,9.10^{-3}$	6 400	6 800	2 140

Après la mesure de longueur à 77°K, nous avons porté rapidement l'échantillon à 20°C et mesuré, à cette température, la longueur en fonction du temps. Nous désignons par l_2 la longueur du fil avant irradiation mesurée hors du Dewar à 20°C, $l'_2(t)$ sa longueur à 20°C après irradiation à 77°K et recuit à 20°C pendant le temps t. La longueur initiale $l'_2(0)$, impossible à mesurer, est prise égale à $l'_1 + (l_2 - l_1)$, le terme $l_2 - l_1$ introduisant la dilatation thermique entre 77°K et 20°C et les effets optiques dûs à l'azote liquide. La figure 1 montre que $l'_2(t)$ décroît avec t jusqu'à une valeur de saturation $l'_2(\infty)$. Dans une expérience où l'irradiation a lieu à 77°K, mais où la mesure de longueur est faite à température ordinaire, c'est cette valeur $l'_2(\infty)$ qu'on obtient. Les coefficients de croissance ainsi mesurés donnés par $g_2 = (1/\tau)\{[l'_2(\infty) - l_2]/l_2\}$, sont reportés dans le tableau I. Ils sont évidemment inférieurs aux coefficients vrais g_1 dans le rapport même de la diminution de longueur par recuit thermique.

La diminution de longueur par recuit $l'_2(0) - l'_2(\infty)$ peut avoir deux origines : évaporation de très petites boucles interstitielles non stables à température ordinaire, ou migration à cette température de lacunes d'irradiation isolées venant s'annihiler sur les boucles interstitielles. Le choix entre ces deux hypothèses dépend en grande partie de la réponse à la question suivante : les lacunes ont-elles déjà précipité en boucles à 77°K ? Si oui, le diamètre des fils mesuré à 77°K doit diminuer par irradiation. Si non, il doit rester constant et même, croître légèrement.

Conclusions. — Nous avons montré que la croissance de l'uranium à 77°K, mesurée à la température d'irradiation, était plus importante encore qu'annoncée précédemment.

L'effet est beaucoup plus marqué pour l'uranium écroui que pour l'uranium recristallisé. Cette dernière remarque efface très probablement la différence entre nos résultats et ceux d'Argonne ([6]), ces derniers ayant été obtenus sur un monocristal. Il est donc de plus en plus clair que la densité des dislocations ou des plans de macles est le facteur décisif sur l'importance de la croissance.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) J. H. Kittel, Rapport américain U.S.A.E.C., A. N. L. 5097.
([2]) S. N. Buckley, *Conference on radiation damage*, Berkeley (U. K.), 1961, p. 413.
([3]) B. Hudson, K. H. Westmacott et M. J. Makin, *Phil. Mag.*, 75, 1962, p. 377.
([4]) Y. Quéré, P. Roubeau et E. Ostertag, *Colloque sur les principes des effets des radiations sur les cristaux*, S. E. E. A., Saclay, 1960.
([5]) Y. Quéré et J. Doulat, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1305.
([6]) B. A. Loomis, T. H. Blewitt, A. C. Klank et S. B. Gerber, *Appl. Phys. Lett.*, 5, n° 7, 1964, p. 135.
([7]) M. Dural a effectué l'irradiation.
([8]) C. Weinberg et Y. Quéré, *C. R. du Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1962.

(*Centre d'Études nucléaires,*
B. P. n° 6, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Résonance magnétique des porteurs chauffés par électrons photoexcités dans l'antimoniure d'indium.* Note (*) de MM. **Daniel Kaplan** et **Maurice Guéron**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Les paires électron-trou créées par irradiation lumineuse dans l'antimoniure d'indium de type *n* cèdent, au cours de leur thermalisation, une partie de leur énergie aux porteurs. Il en résulte une augmentation de plusieurs degrés de la température cinétique des porteurs, qu'on mesure par la variation du facteur *g* de leur résonance paramagnétique. Cette méthode de chauffage est indépendante de la mobilité des porteurs.

Lorsqu'un système de porteurs absorbe une puissance suffisante, l'énergie moyenne par porteur est accrue. Il s'établit, à l'état de régime, une distribution différente de celle d'équilibre; elle peut être décrite, sous certaines conditions, par une température supérieure à celle du réseau ([1]).

Ainsi, dans l'antimoniure d'indium de type *n*, l'application d'un champ électrique continu ([2]) ou alternatif, dans le domaine des hyperfréquences ([3]) ou dans l'infrarouge lointain ([4]) augmente l'énergie cinétique des porteurs.

Cependant d'autres méthodes de chauffage sont possibles. Dans l'expérience décrite ici, ce sont des électrons et des trous énergiques, excités optiquement en petit nombre depuis la bande de valence, qui, au cours de leur thermalisation, chauffent par collision les électrons dans la bande de conduction. La température cinétique T_c de ces derniers a été déterminée par la variation du facteur *g* de leur résonance paramagnétique ([5]).

Cette méthode de chauffage, mise ici en évidence pour la première fois à notre connaissance, doit conduire à une distribution cinétique parfaitement isotrope.

1. *Dissipation de l'énergie des électrons photoexcités.* — Le processus peut être schématisé comme suit. Un électron est créé par un photon ($\lambda = 2{,}2\ \mu$) dans un état de la bande de conduction dont l'énergie cinétique $E \approx E_p - E_G$ est, mesurée en degrés, de l'ordre de $E/k = 3\,000^\circ$K. Ici E_p est l'énergie du photon (0,55 eV), E_G est la largeur de la bande interdite (0,23 eV), k est la constante de Boltzmann.

Tant que l'énergie de l'électron est supérieure à $k\theta$, le mécanisme prépondérant de dissipation est l'émission de phonons optiques ([5]), d'énergie $k\theta$ correspondant à $\theta = 283^\circ$K ([6]). En 5.10^{-11} s l'énergie cinétique de l'électron est ainsi réduite à une valeur de l'ordre de $k\theta$. Désormais l'électron n'est plus assez énergique pour émettre des phonons optiques et d'autres mécanismes, plus lents, interviennent.

Par collision avec les porteurs ([7]), l'électron leur cède en 10^{-10} s le restant de son énergie, en moyenne $[(1/2)\,k\theta - (3/2)\,kT_c]$, soit environ 5 % de son énergie initiale.

Enfin, l'énergie des porteurs, chauffés par le mécanisme précédent, passe au réseau (température T) par interaction avec les phonons acoustiques [2]. La constante de temps de ce processus est de l'ordre de 10^{-7} s.

Les mécanismes invoqués et leurs vitesses peuvent être justifiés à partir des travaux cités. Une estimation grossière indique que les trous photoexcités fournissent eux aussi une énergie de l'ordre de $k\theta/2$ aux porteurs.

Enfin, il est intéressant de remarquer que les mécanismes précédents mettent principalement en jeu des propriétés intrinsèques de l'échantillon. En particulier, l'apport d'énergie par photoexcitation est indépendant de la mobilité des porteurs, laquelle joue au contraire dans le chauffage par un champ électrique. On évite ici une cause possible de chauffage inhomogène, la mobilité dépendant de la concentration en centres ionisés, et donc du taux de compensation qui peut varier dans l'échantillon.

Cependant, une autre cause d'inhomogénéité de température cinétique réside dans la localisation de la photoexcitation à la surface de l'échantillon.

2. *Répartition spatiale de l'échauffement.*

La lumière pénètre l'échantillon sur une profondeur de l'ordre de 10^{-4} cm [8], définissant ainsi la zone de photoexcitation. Puis les électrons diffusent durant chacune des trois phases successives de dissipation de l'énergie.

On peut définir, pour chaque valeur de l'énergie, un coefficient de diffusion $D = (1/3)\, v^2\tau$, où τ est le temps au bout duquel la direction de la vitesse v est réorientée. La distance de diffusion à partir de la paroi éclairée est alors donnée par

$$\overline{l^2} = 2Dt = \frac{2}{3}\overline{v^2}\tau t.$$

En prenant pour chacune des trois phases (collisions sur les phonons optiques, collisions sur les porteurs, dissipation de l'énergie des porteurs sur les phonons acoustiques) des valeurs moyennes de v, τ, t correspondant aux évaluations précédentes, on trouve, pour $\sqrt{\overline{l^2}}$ les valeurs successives : 3.10^{-2}, $0{,}4.10^{-2}$, 6.10^{-2} mm.

L'échauffement est ainsi diffusé sur une longueur de 10^{-1} mm environ.

3. *Expérience.*

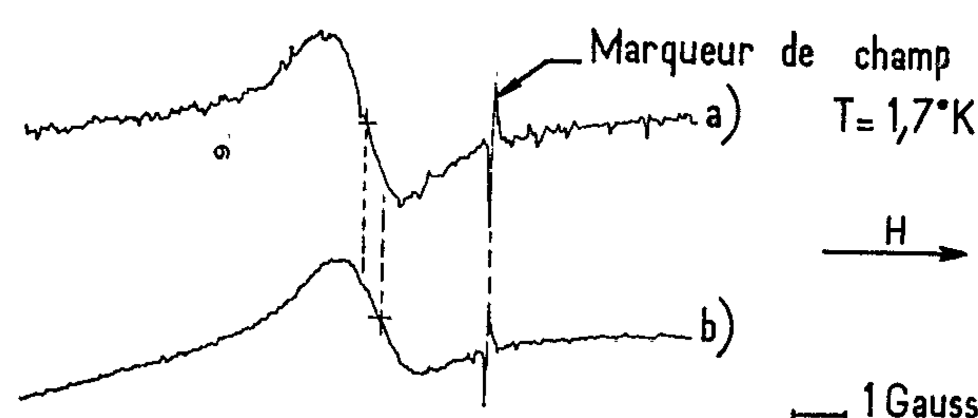
L'échantillon, de type n, à $1{,}4.10^{14}$ porteurs/cm^3, est extrait du lingot dont sont issus les échantillons utilisés lors d'expériences précédentes [4]. De forme parallélépipédique ($8 \times 14 \times 0{,}2$ mm), il est placé contre une face étroite d'une cavité rectangulaire TE 102 (9 000 MHz). La paroi, épaisse de 5 mm, est ajourée de fentes de 3 mm de largeur, séparées par des cloisons larges de 3/10 de millimètre. La lumière incidente sur cette face illumine donc 90 % de la surface de l'échantillon. L'échantillon et la cavité sont immergés dans l'hélium liquide, assurant ainsi une bonne évacuation de la puissance absorbée. On estime que la température de l'échantillon ne diffère pratiquement pas de celle du bain [9].

Le spectromètre de résonance magnétique est de type superhétérodyne. Le champ magnétique est de 130 Oe environ ($g^* \approx -50$).

La lumière est celle d'une lampe à filament de tungstène de 100 W, 24 V (type Osram 55.5128) alimentée en courant continu. Elle est placée au foyer d'un miroir elliptique, l'échantillon occupant l'autre foyer. Le spectre des longueurs d'ondes transmises est borné par les parois en pyrex des vases Dewar et par un filtre de germanium (SEAVOM). On obtient ainsi un éclairement dans la bande $2{,}2 \pm 0{,}4\ \mu$. La puissance lumineuse absorbée par l'échantillon est estimée par étalonnage de l'évaporation de l'hélium. Elle est de 500 mW environ.

La figure présente nos résultats : en présence de lumière la raie de résonance électronique est déplacée de 0,3 gauss et quelque peu élargie [10].

Nous considérons que le déplacement est dû à l'échauffement des porteurs ; avec l'étalonnage de la référence [3], leur température cinétique est ainsi portée à 6,5°K. L'élargissement correspond, pensons-nous, à une inhomogénéité de la température cinétique due à la diffusion spatiale insuffisante de l'échauffement : la longueur totale de diffusion (10^{-1} mm, *cf.* § 2) est d'environ la moitié de l'épaisseur de l'échantillon.



Dérivée de la raie d'absorption des électrons de conduction :
a. en l'absence de lumière ;
b. en présence de lumière.

La raie *b*, repérée au centre, est déplacée de 0,3 gauss vers les champs élevés.
La dérive de la ligne de base en présence de lumière est liée à la baisse rapide du niveau d'hélium liquide.

4. *Discussion.* — L'interprétation proposée du déplacement observé nous permet d'évaluer la constante de temps τ_E des échanges d'énergie des porteurs chauds avec le réseau. Chaque photon fournit aux porteurs l'énergie $k\theta$; le surcroît d'énergie de chaque porteur est

$$\Delta E \approx \frac{3}{2} k T_c - \frac{3}{5} k T_F$$

(où T_F est la température de Fermi $\approx$ 7°K ; le gaz de porteurs est dégénéré à l'équilibre, mais ne l'est plus en présence de chauffage) ; connaissant enfin la puissance incidente et la concentration de porteurs, nous pouvons déterminer τ_E définie par

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{\text{porteur} \rightarrow \text{réseau}} = \frac{\Delta E}{\tau_E}.$$

La valeur trouvée $\tau_E = 2,4.10^{-8}$ s est nettement inférieure à la valeur plus sûre $\tau_E \approx 2.10^{-7}$ s obtenue précédemment par la mesure de T_c en fonction du champ électrique appliqué [3]. Ce désaccord s'explique peut-être par les erreurs dans l'estimation de la puissance fournie aux porteurs.

Il convient également de noter qu'un autre facteur est susceptible de contribuer au déplacement observé. En effet, les électrons photoexcités atteignent, à l'état de régime, une concentration proportionnelle au temps

de recombinaison ([11]), et qui peut être une fraction appréciable de la concentration de porteurs. L'élévation résultante du niveau de Fermi contribuerait alors au déplacement.

L'étude quantitative de ces questions est en cours et doit permettre de préciser l'interprétation.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) S. H. Kœnig, *Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors*, Rochester, 1958; Pergamon Press, 1959, p. 227.
([2]) R. J. Sladek, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 1589.
([3]) M. Guéron, *Comptes rendus du 7e Congrès International sur la Physique des Semiconducteurs*, Paris, 1964; Dunod, 1964, p. 433.
([4]) E. H. Putley, *Comptes rendus du 7e Congrès International sur la Physique des Semiconducteurs*, Paris, 1964; Dunod, 1964, p. 443.
([5]) R. Stratton, *Proc. Roy. Soc.*, A, 246, 1958, p. 406.
([6]) M. A. Habegger et H. Y. Fan, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 99.
([7]) D. Pines, *Solid State Physics*, 1, Seitz et Turnbull, Academic Press, 1955, p. 367.
([8]) H. Y. Fan et G. W. Gobeli, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 3, 1956, p. 111.
([9]) E. V. Mielczarek et H. P. R. Frederikse, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 888.
([10]) Dans nos dernières expériences, un déplacement de 0,6 gauss a été observé.
([11]) G. K. Wertheim, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 662.

(*Laboratoire B. P. Gregory, École Polytechnique,
17, rue Descartes, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Résultats de mesures de la densité spectrale des fluctuations de tension présentées par des échantillons monocristallins de germanium dopés avec du nickel.* Note (*) de Mme **Léone Gouskov**, transmise par M. Louis Néel.

Résultats de mesures spectrales du bruit de fond présenté par des échantillons de germanium, proches de l'intrinsèque, dopés avec du nickel. Les spectres sont proportionnels à I^2 et mettent en évidence deux constantes de temps τ_1 et τ_2, différentes de la durée de vie mesurée à partir de la décroissance de la photoconductivité.

1. *Introduction.* — Dans le cadre d'une étude des diverses composantes de bruit de fond dans les semi-conducteurs, je donne ici quelques résultats expérimentaux concernant des échantillons de germanium dopés avec du nickel. Ces monocristaux, exempts de dislocation et dont les concentrations en nickel sont bien déterminées, ont été fabriqués au département P. C. M. du Centre National d'Études des Télécommunications.

2. *Préparation des échantillons.* — A partir de plaquettes débitées perpendiculairement à l'axe de tirage du cristal et amincies par rodage à 0,5 mm d'épaisseur environ, j'ai découpé, avec un jet de poudre abrasive sous pression, les échantillons dont la forme est indiquée sur la figure 1. Quatre contacts étain-nickel-germanium sont soudés sur les extrémités 1, 2, 3, 4 de l'échantillon; puis l'oreille 3 est fixée par soudure sur un support en cuivre, masse thermique et électrique; enfin un décapage au CP_4 réduit la section à environ 0,1 mm², porte la résistance à quelques milliers d'ohms à la température ambiante et crée un bon état de surface.

3. *Dispositif expérimental de mesures.* — Outre les mesures de la résistivité et de la durée de vie des porteurs par la méthode de la décroissance de la photoconductivité, l'appareillage permet de déterminer dans la gamme de fréquence 1 kHz à 20 MHz, la densité spectrale e_ν^2 des fluctuations de la tension de bruit $e(t)$ apparaissant entre les oreilles 3 et 4 pour diverses polarisations continues appliquées entre 1 et 2. La sélectivité de l'analyse en fréquences est de 30 Hz de 1 à 50 kHz et de 1 kHz au-dessus de 50 kHz.

L'échantillon, placé sous vide dans un cryostat, peut être porté à des températures comprises entre 200 et 350°K.

4. *Résultats.* — Pour faire apparaître la composante de bruit, venant s'ajouter au bruit thermique des échantillons de résistance R, lorsqu'on y fait passer un courant continu d'intensité I, je présente les résultats sous la forme $(n - 1)$ en fonction de ν, n étant le *rapport de bruit*, rapport de de la densité spectrale $\bar{e}_\nu^2$ avec polarisation à la densité spectrale sans polarisation, $4k\mathrm{RT}$, d'origine purement thermique. Sur les figures 2 et 3,

les points représentent les valeurs de $n-1$ déduites des mesures, en fonction de la fréquence ν, respectivement pour deux échantillons voisins de l'intrinsèque, l'un de type n, l'autre de type p et pour différentes valeurs du courant I.

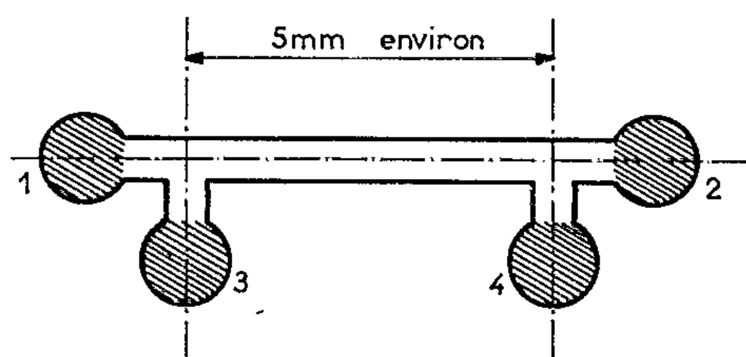


Fig. 1.

On peut faire les remarques suivantes :

1° Pour un échantillon déterminé, et pour toute la gamme de fréquences mesurées, $n-1$ est approximativement proportionnel à I^2.

2° Toutes les fois que la sensibilité de l'appareillage de mesures a permis d'expérimenter assez loin en fréquence, il faut faire intervenir pour un

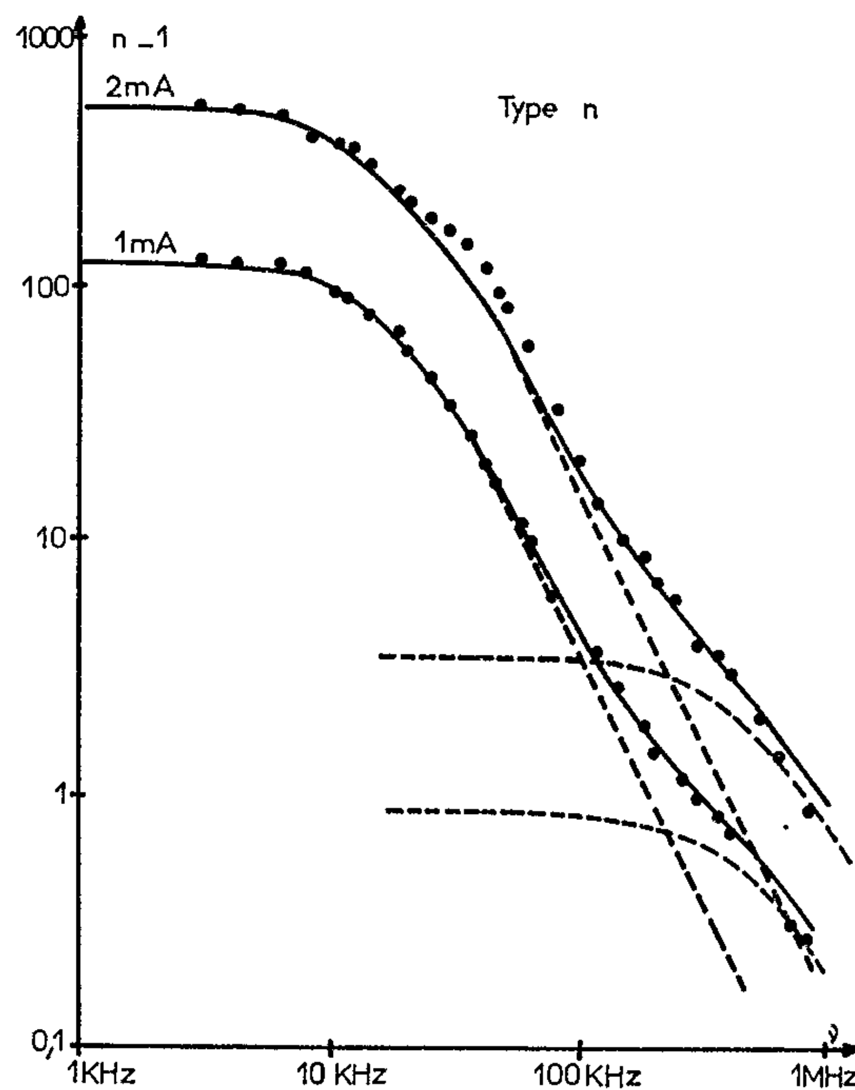


Fig. 2. — Type n.

$T = 270°K$; $R = 9\,800\ \Omega$; $\rho = 50\ \Omega cm$; $\tau_1 = 8,8\ \mu s$; $\tau_2 = 0,32\ \mu s$; $\tau = 13\ \mu s$.
Densité de $N_i = 5.10^{12}$ at/cm³.

même échantillon deux constantes de temps τ_1 et τ_2 pour rendre compte de l'allure des courbes, qui sont donc de la forme

$$n-1=\frac{\alpha I^2}{1+4\pi^2\nu^2\tau_1^2}+\frac{\beta I^2}{1+4\pi^2\nu^2\tau_2^2}. \quad (1)$$

Sur chacune des figures 2 et 3, les courbes en pointillés représentent un des deux termes formant $n - 1$, la courbe continue la somme de ces deux termes, pour les valeurs de τ_1 et τ_2 indiquées. Sont aussi précisées la température de mesure, les valeurs de la résistance et de la résistivité de l'échantillon, la concentration en atomes de nickel par centimètre

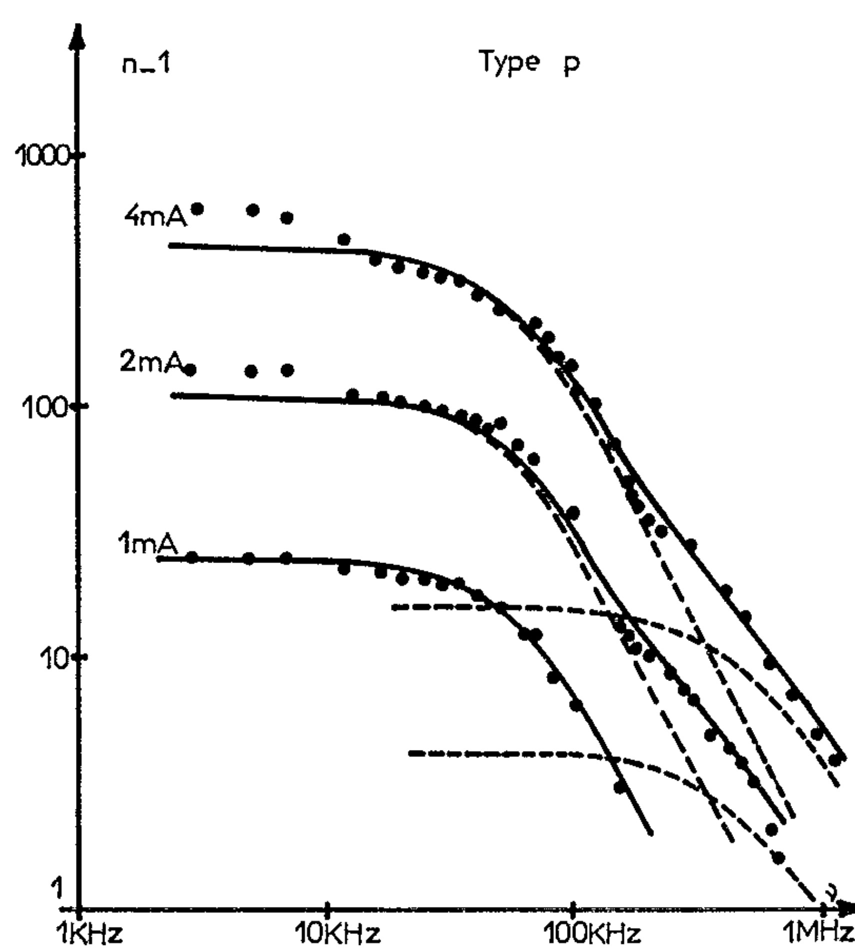


Fig. 3. — Type *p*.
$T = 300°K$; $R = 2\,460\,\Omega$; $\rho = 32\,\Omega\,cm$; $\tau_1 = 2,9\,\mu s$; $\tau_2 = 0,32\,\mu s$; $\tau = 16\,\mu s$.
Densité de $N_i = 9,4.10^{12}$ at/cm^3.

cube, enfin la durée de vie τ mesurée à partir de la décroissance de la photoconductivité.

Dans une prochaine publication, je donnerai une interprétation des constantes de temps τ_1 et τ_2.

(*Centre d'Études d'Électronique des Solides,*
Laboratoire de Physique des Solides
de la Faculté des Sciences,
chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Détermination des systèmes de glissement du monocarbure de tungstène.* Note (*) de MM. **Jacques Corteville, Jean-Claude Monier** et **Louis Pons**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On montre que les plans de glissement dans le monocarbure de tungstène WC sont les plans $(10\bar{1}0)$. Ceux-ci présentent deux vecteurs de Burgers minimaux équivalents. On en déduit que les glissements s'effectuent suivant les deux systèmes $[000\bar{1}]$, $(10\bar{1}0)$ et $\langle 11\bar{2}0\rangle(10\bar{1}0)$.

Dans une Note précédente ([1]), on a montré que WC de structure hexagonale, présentait au moins trois plans de glissement actifs à froid. Afin de déterminer ces plans de glissement, on a élaboré de gros cristaux par frittage de poudre de WC sous pression de 500 bars à 2 000°C.

Sur la section convenablement polie d'une de ces éprouvettes, on a choisi un cristal dont la faible anisotropie des propriétés optiques indiquait une orientation voisine du plan basal. En effet, seule la direction [0001] est une direction d'isotropie.

Sur cette section (face A, *fig.* 1), on a effectué deux empreintes de dureté Vickers afin de produire des déformations plastiques. Les lignes de glissement observées alors sont croisées suivant des angles voisins de 60°. Elles indiquent que les glissements sont, soit prismatiques, soit pyramidaux. La figure 2 représente l'empreinte de dureté Vickers.

On a ensuite sectionné et poli le même cristal suivant un plan normal à la face A et parallèle à l'une des traces de glissement précédentes (face B, *fig.* 3). Deux empreintes de dureté Vickers ont alors révélé des glissements suivant une seule direction (*fig.* 4). Ceci permet d'éliminer la possibilité des glissements pyramidaux qui auraient fourni des lignes de glissement croisées.

A partir des observations faites sur les faces A et B, on ne pouvait pas déduire la notation du prisme auquel correspondaient les plans de glissement. Il paraissait cependant très probable qu'elle soit $(10\bar{1}0)$. En effet, les plans de glissement dans WC hexagonal doivent être comme dans les carbures de structure type NaCl étudiés par W. S. Williams ([2]), des plans homogènes formés d'un seul type d'atomes.

La vérification de cette hypothèse a été obtenue par les rayons X, selon la méthode du cristal tournant. Nous avons effectué un cliché en choisissant comme direction d'axe de rotation du cristal celle commune à deux plans définis, le premier par la normale à la face A et la direction des lignes de glissement parallèles à la face B, le second par les normales à la face B et aux lignes de glissement repérées dans cette face. Le diagramme fut réalisé dans une chambre cylindrique en employant un limitateur à trous de 0,1 mm de diamètre et la radiation K_αCu. Le cristal était soumis à une oscillation de 34° à partir d'une orientation où sa face A était

perpendiculaire au faisceau. Le film présente des taches de diffraction en retour réparties sur trois strates à raison de cinq taches sur la strate

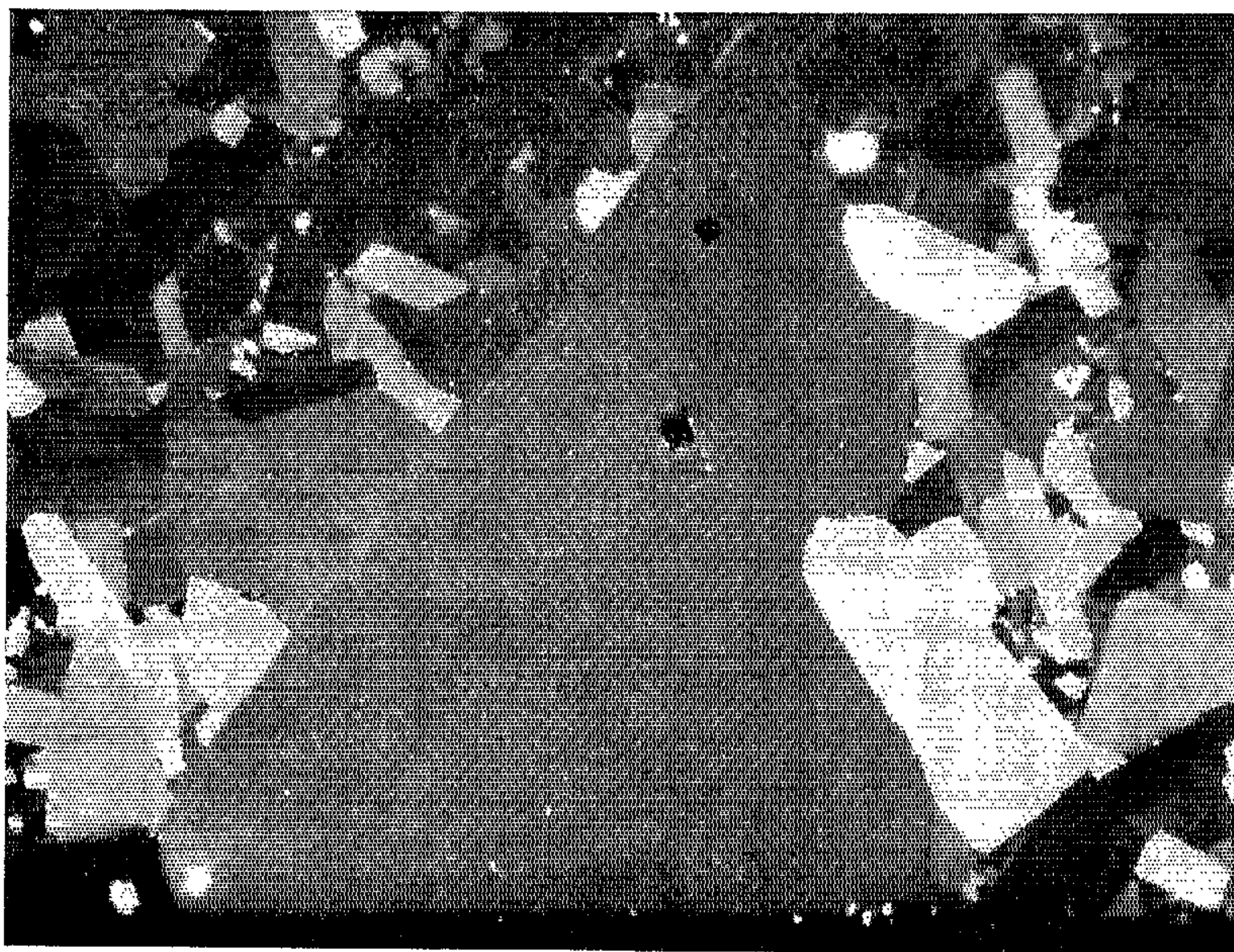


Fig. 1. — Lumière polarisée (G × 130).
Face A : empreintes de dureté Vickers. Charge de 200 et 500 g.

équatoriale, et six sur chacune des strates d'ordre 1 symétriques. L'identification des faisceaux diffractés montre que la direction de rotation correspond à celle d'une rangée de paramètre 2,90 Å soit $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et que

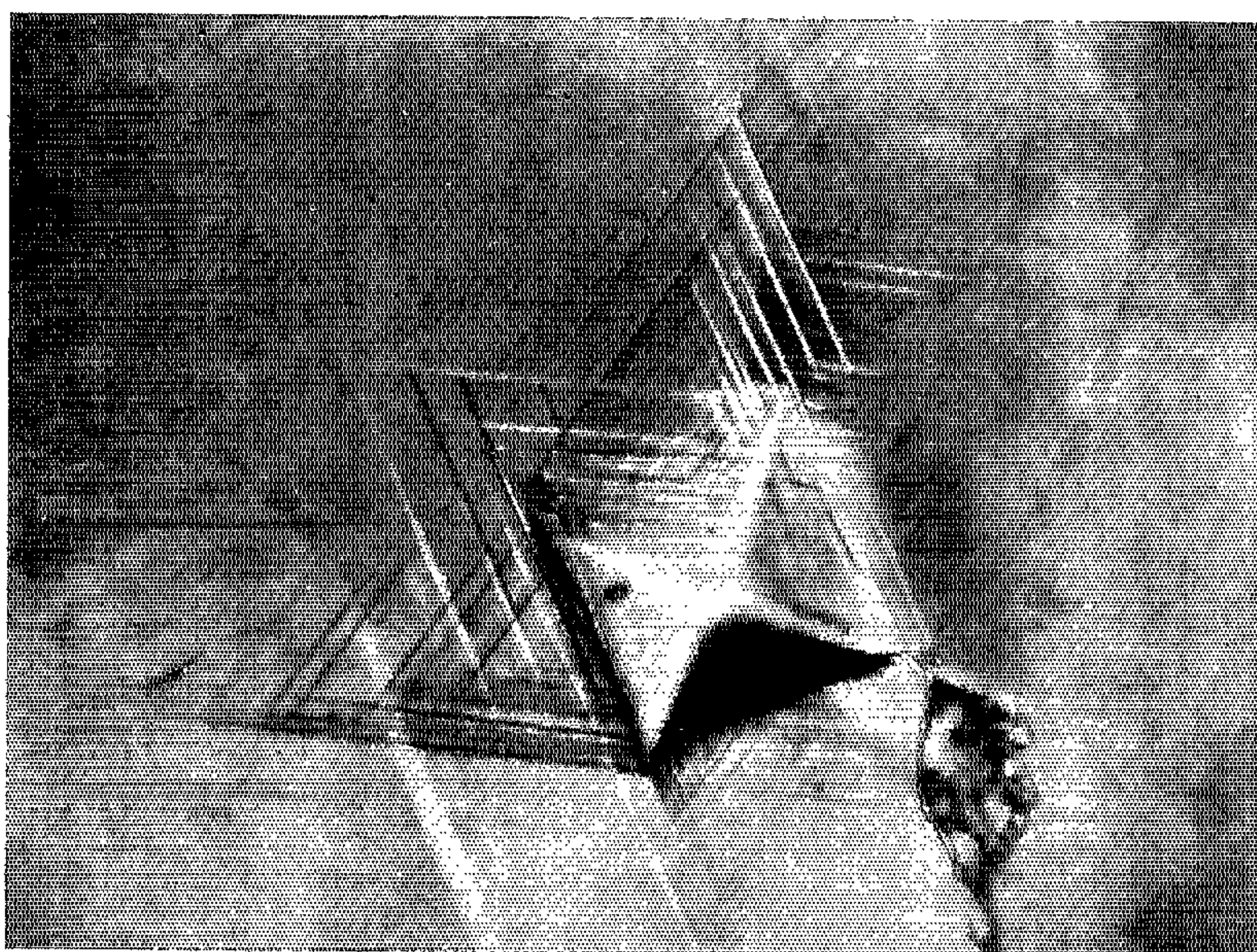


Fig. 2. — Contraste interférentiel (G × 1190).
Face A : empreinte de dureté Vickers. Charge de 500 g.

la face B est approximativement parallèle à un plan $[10\bar{1}0]$. Les plans de glissement sont donc bien de notation $(10\bar{1}0)$.

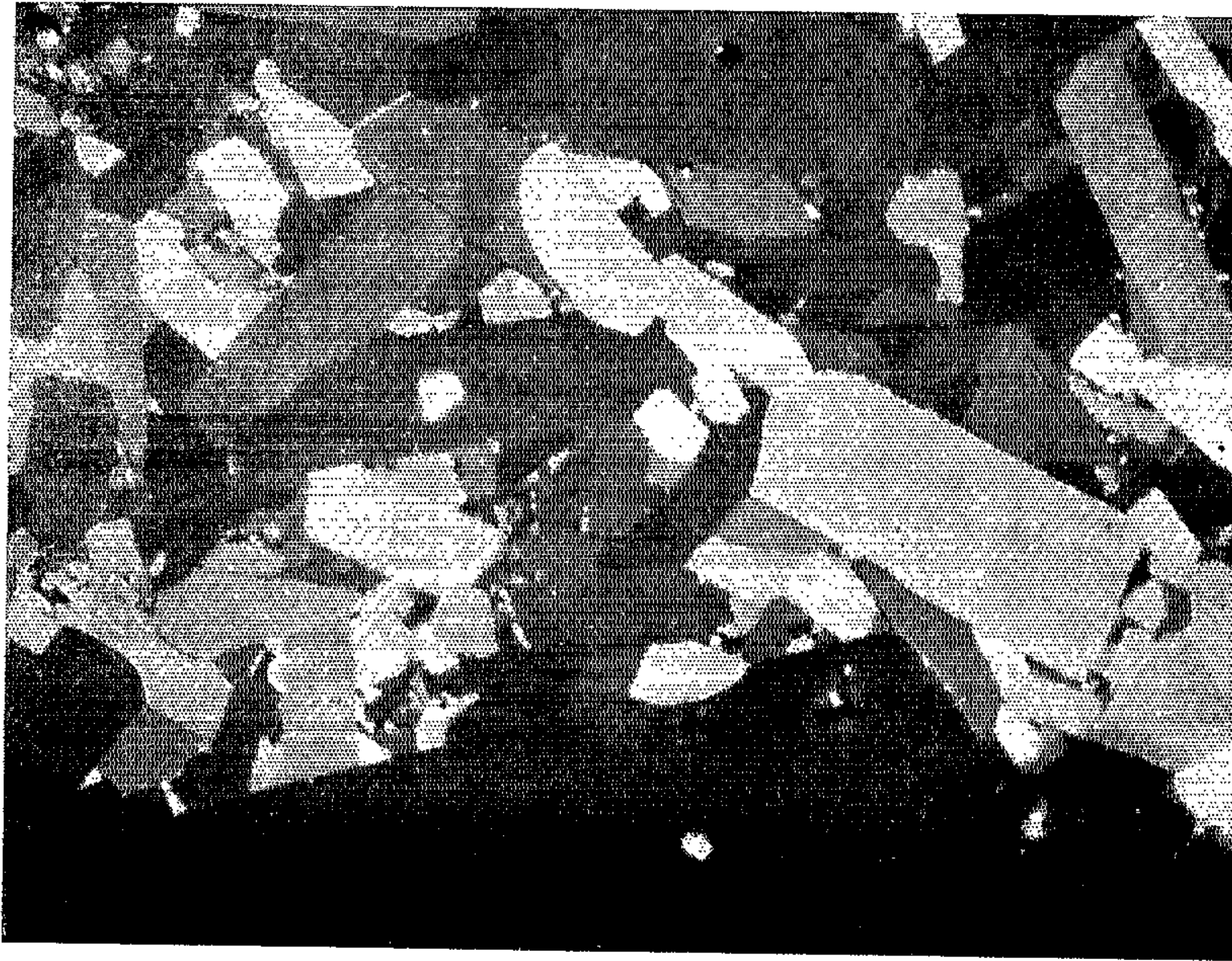


Fig. 3. — Lumière polarisée (G × 150).
Face B : empreinte de dureté Vickers. Charge de 100 et 200 g.

Il est probable que les directions de glissement soient l'une et l'autre des directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et [0001] qui correspondent à des vecteurs de Burgers minimaux équivalents ($c/a = 0{,}976$). L'observation des lignes de

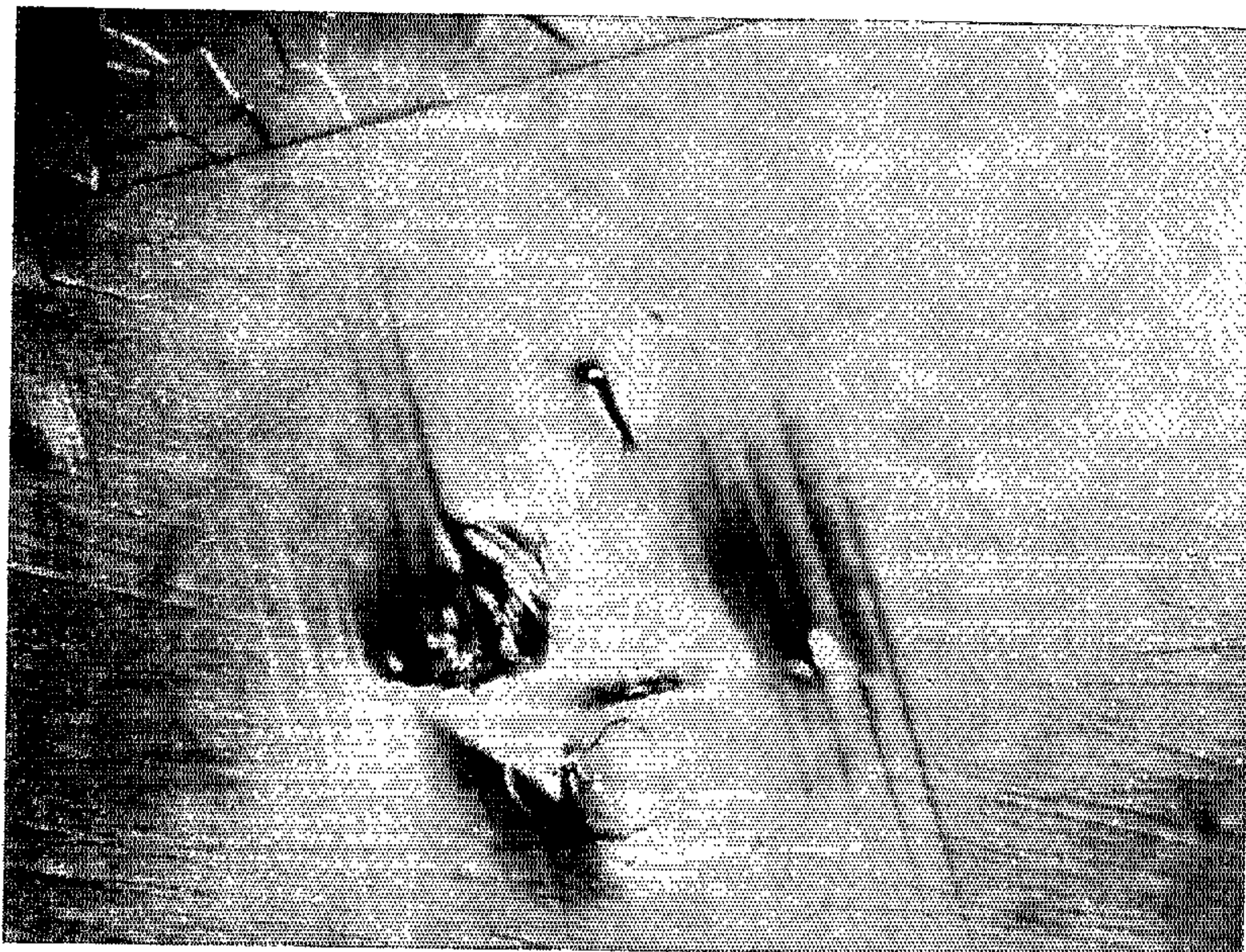


Fig. 4. — Contraste interférentiel (G × 1190).
Face B : empreinte de dureté Vickers. Charge de 200 g.

glissement sur les deux faces A et B nous paraît conforme à cette hypothèse. Pour qu'ils soient visibles dans un plan basal, les glissements doivent s'effectuer suivant l'axe c, les contraintes exercées par l'empreinte de dureté sont alors favorables à ce type de glissement. Inversement, pour obtenir des lignes de glissement visibles dans un plan prismatique, les glissements $(10\bar{1}0)$ doivent s'effectuer suivant les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$: les contraintes exercées par l'empreinte de dureté favorisent alors un tel glissement.

L'existence de glissements parallèles au prisme et non à la base nous paraît explicable par la structure même de WC, où l'on admet des liaisons fortes entre atomes de W et de C. Entre les plans structuraux $(10\bar{1}0)$ se trouve en effet un moins grand nombre de liaisons qu'entre les plans structuraux (0001).

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) J. Corteville et L. Pons, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1915.
(2) W. S. Williams, *J. Appl. Phys.*, 35, n° 4, 1964, p. 1329.

(*Institut Français du Pétrole,*
2, *avenue de Boispréau, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,*
Faculté des Sciences de Caen.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre d'absorption optique du chlorure de manganèse et de magnésium* ($MnCl_2$, $2MgCl_2$, $12H_2O$), *dans l'ultraviolet.* Note (*) de Mme ANNIC LE PAILLIER-MALÉCOT, présentée par M. Jean Lecomte.

Cette étude a été faite sur des cristaux orientés de $MnCl_2$, $2MgCl_2$, $12H_2O$ à différentes températures. Le spectre d'absorption optique de ce cristal présente une polarisation caractéristique des transitions dipolaires électriques.

I. Tsujikawa et L. Couture [1] ont étudié, dans le visible, le spectre d'absorption optique du cristal de chlorure de manganèse et de magnésium, de formule $MnCl_2$, $2MgCl_2$, $12H_2O$. Dans cette Note, nous étendons cette étude dans la région ultraviolette (jusque vers 42 000 cm^{-1}).

Nous avons travaillé avec un spectrographe à prismes de quartz et une largeur de fente correspondant à des pouvoirs de résolution de 3 800 pour le violet proche (26 300 cm^{-1}) et de 2 000 pour la région de 40 000 cm^{-1}. Les cristaux sont plongés dans des liquides en ébullition (azote, hydrogène et hélium) à des températures respectives de 77, 20 et 4,2°K. La source de lumière est une lampe à hydrogène. Un prisme de Wollaston permet d'obtenir, pour chaque pose photographique, deux spectres correspondant chacun à une polarisation différente de la lumière.

Le chlorure de manganèse et de magnésium cristallise dans le système rhomboédrique [2] et son axe ternaire est désigné par A_3.

Le tableau I donne les raies et bandes d'absorption obtenues à différentes températures, et pour les deux orientations du vecteur champ électrique E de l'onde incidente, $E \parallel A_3$ et $E \perp A_3$.

Dans le spectre, existe un certain nombre de raies et de bandes complètement polarisées; leur étude montre que les spectres se reproduisent identiquement pour une même orientation du vecteur champ électrique dans le cristal, quelle que soit la direction de propagation du faisceau. On peut donc en conclure que les transitions correspondantes sont relatives au moment dipolaire électrique.

Dans le tableau I, σ désigne le nombre d'ondes et l la largeur de chaque raie ou bande. Le spectre à 77°K, est constitué de deux régions d'absorption. La première, située vers 37 000 cm^{-1}, présente trois raies (dont une polarisée) et une large bande. La deuxième, centrée vers 38 500 cm^{-1}, comporte deux bandes larges polarisées. Lorsque la température décroît, les raies et les bandes s'affinent. A 4,2°K, une nouvelle raie large apparaît

TABLEAU I.

Spectre d'absorption optique de $MnCl_3^-$, $2MgCl_2$, $12H_2O$.

$E \parallel A_3$.						$E \perp A_3$.					
77°K.		20°K.		4,2°K.		77°K.		20°K.		4,2°K.	
σ (cm⁻¹).	l (cm⁻¹).	σ (cm⁻¹).	l (cm⁻¹).	σ (cm⁻¹).	l (cm⁻¹).	σ (cm⁻¹).	l (cm⁻¹).	σ (cm⁻¹).	l (cm⁻¹).	σ (cm⁻¹).	l (cm⁻¹).
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	28 290	50
–	–	–	–	28 540	80	–	–	–	–	28 540	80
36 615	20	36 610	15	36 610	10	–	–	–	–	–	–
36 820	20	36 820	15	36 812	5	36 820	20	36 820	15	36 812	5
37 020	90	37 030	15	37 030	10	37 020	90	37 030	15	37 030	10
–	–	–	–	37 250	50	–	–	–	–	37 250	50
37 000	1000	37 000	1000	37 000	1000	37 000	700	37 000	700	37 000	700
38 380	160	38 370	70	38 340	30	–	–	–	–	–	–
38 555	500	38 555	370	38 550	250	–	–	–	–	–	–

dans la région de 37 000 cm^{-1}. Vers 28 500 cm^{-1}, le spectre d'absorption présente deux nouvelles raies, dont une polarisée.

La configuration électronique de Mn^{2+} est $3d^5$; le niveau de base — un état ^6S — ne se décompose pas dans un champ cubique. Les schémas de décomposition des termes de l'ion libre Mn^{2+} [(3), (4), (5)], sous l'effet d'un champ cristallin cubique, permettent de montrer que, dans l'ultraviolet, les niveaux excités proviennent de la décomposition de ^4P, ^4D et ^4F; la décomposition des termes de l'ion libre est la suivante, $^4P : {}^4T_1$; $^4D : {}^4E$, $^4T_2$; $^4F : {}^4A_2$, $^4T_1$ et $^4T_2$. Il nous semble possible de préciser que les régions d'absorption situées vers 28 500, 37 000 et 38 500 cm^{-1} correspondent à des transitions allant du niveau de base $^6A_1(^6S)$ vers les niveaux excités $^4T_2$, $^4E(^4D)$ ou $^4T_1(^4P)$, $^4T_1(^4F)$ et $^4T_2(^4F)$. Remarquons que les raies, dues aux transitions vers des niveaux excités de spin 1/2, doivent être d'intensité négligeable (variation de spin de deux unités) par rapport à celles dues aux transitions reliant le sextuplet du niveau de base à un quadruplet (variation de spin d'une unité). Cette attribution de niveaux excités semble en accord avec celles faites par Jorgensen (6) sur des solutions contenant l'ion Mn^{2+} et Pappalardo (7) sur le cristal anhydre de $MnBr_2$. Remarquons que Stout (8), dans le sel anhydre MnF_2, attribue la région d'absorption située vers 28 400 cm^{-1} à $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_2(^4D)$, mais que MnF_2, ne présente pas les deux régions d'absorption situées vers 37 000 et 38 500 cm^{-1}.

La décomposition des niveaux $^4T_2(^4D)$, $^4E(^4D)$, $^4T_1(^4P)$, $^4T_1(^4F)$ et $^4T_2(^4F)$ dans un champ cristallin ternaire, en l'absence ou en présence du couplage spin-orbite, est donnée dans le tableau II. Dans un champ cristallin de symétrie inférieure à la symétrie ternaire, le nombre des niveaux doit rester le même.

TABLEAU II.

Décomposition de niveaux de l'ion Mn^{2+} *dans un champ cristallin ternaire.*

Ion libre dans un champ cubique.	Champ ternaire sans couplage spin-orbite.	Champ ternaire avec couplage spin-orbite.	
$^4E\ (^4D)$	^4E	$(2\bar{A})$	doublet
		$3\ \bar{E}$	3 doublets
$^4T_1\ (^4P)$ ou $^4T_1\ (^4F)$	^4A	$(2\bar{A})$	doublet
		$\bar{E}$	»
	^4E	$(2\bar{A})$	»
		$3\ \bar{E}$	3 doublets
$^4T_2\ (^4D)$ ou $^4T_2\ (^4F)$	^4A	$(2\bar{A})$	doublet
		$\bar{E}$	»
	^4E	$(2\bar{A})$	»
		$3\ \bar{E}$	3 doublets

D'après les résultats de résonance paramagnétique pour les sels hydratés de manganèse, la séparation du niveau fondamental en trois doublets de Kramers n'est que de quelques centièmes de cm^{-1} [(9), (10)]. Dans cette étude, nous les considérons donc comme confondus.

Pour les niveaux excités, l'ordre de grandeur de la séparation due au couplage spin-orbite est de 10 cm^{-1} (11). Dans le cas des raies ou des bandes larges, on ne trouvera donc pas de structure due à ce couplage.

Les deux raies d'absorption situées à 28 290 et 28 540 cm^{-1}, sont larges; on peut les attribuer à l'ensemble des transitions allant de $^6A\ (^6S)$ vers ^4P ou ^4D, mais il est très difficile de faire des attributions plus précises. Pour interpréter la présence des quatre raies situées dans la région 36 610-37 250 cm^{-1}, les effets du couplage spin-orbite doivent être considérés. Dans ces conditions, et en se basant sur la décomposition de $^4T_1(^4F)$ donnée dans le tableau II, on pourrait attribuer les quatre raies aux transitions dues au sous-niveau $^4E\ (^4T_1,\ ^4F)$ (décomposé), alors que la large bande (1000 cm^{-1}) serait due à $^4A\ (^4T_1,\ ^4F)$ (non décomposé). Tout en rapportant les bandes situées à 38 370 et 38 555 cm^{-1}, aux transitions $^6A\ (^6S) \rightarrow {}^4A\ (^4T_2,\ ^4F)$ et $^6A\ (^6S) \rightarrow {}^4E\ (^4T_2,\ ^4F)$ il est difficile de faire une attribution plus précise, par suite de la largeur de ces bandes, qui devrait masquer l'effet du couplage spin-orbite.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) I. TSUJIKAWA et L. COUTURE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2013.
(2) B. GOSSNER, *Z. Kristall.*, 38, 1904, p. 501.
(3) Y. TANABE et S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 766.
(4) L. E. ORGEL, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1004.

(5) L. J. HEIDT, G. F. KOSTER et A. M. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1959, p. 6471.
(6) C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 53.
(7) R. PAPPALARDO, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 613.
(8) J. W. STOUT, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 709.
(9) B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, *Proc. Roy. Soc.*, A, 205, 1951, p. 336.
(10) B. BLEANEY et D. W. H. STEVENS, *Rep. Progr. Phys.*, 16, 1953, p. 108.
(11) S. KOIDE et M. H. L. PRYCE, *Phil. Mag.*, 3, nº 30, 1958, p. 607.

(Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)*

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Étude du mouvement par activation thermique du radical* NO_2 *dans le nitrate de sodium irradié.* Note (*) de M. **Robert Adde**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le mouvement du radical NO_2 est mis en évidence par l'analyse de son spectre de R. P. E. entre 77 et 300°K. On précise les caractères de ce mouvement et l'on évalue la barrière d'énergie qui sépare les trois sites d'équilibre de NO_2 observés à basse température.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que la radical NO_2, piégé dans un monocristal de $NaNO_3$ irradié à 300°K, possède à 77°K trois positions d'équilibre : le radical occupe un site d'ion NO_3^-, son plan est parallèle aux plans NO_3^-, et la bissectrice de l'angle O-N-O est parallèle à l'une des trois bissectrices O-N-O de l'ion nitrate du site (*fig.* 1). Dans la présente Note, nous étudions les variations du spectre de R. P. E. de NO_2 entre 77 et 300°K. Nous montrons que le radical est soumis à des réorientations par activation thermique entre les trois positions d'équilibre observées à basse température.

1. *Étude du spectre de* NO_2 *entre* 77 et 300°K. — 1.1. L'axe ternaire a du cristal est parallèle au champ directeur H_0 : quelle que soit la température, nous avons observé un seul triplet $A_0B_0C_0$ caractérisé par g_a et K_a.

1.2. L'axe ternaire a est perpendiculaire à H_0 : à 77°K, nous avons observé (1) les triplets $A_1B_1C_1$, $A_2B_2C_2$, $A_3B_3C_3$ qui correspondent aux trois sites du radical [(1), *fig.* 1]. Nous avons ensuite faite croître la température : les trois raies d'absorption (par exemple A_1, A_2, A_3) des trois sites correspondant à une même valeur du moment magnétique I_{0N} s'élargissent progressivement et se confondent en une seule raie très large (par exemple A). Cette raie unique subit un rétrécissement important lorsque l'élévation de température se poursuit. Elle est située au centre de gravité des trois raies initiales et possède la symétrie axiale par rapport à l'axe ternaire.

Ainsi, au-delà de la transition, le spectre du radical NO_2 est constitué par un seul triplet ABC isotrope par rapport à l'axe ternaire : les anisotropies des tenseurs g et K du radical NO_2 dans le plan des ions nitrates ont disparu.

Nous avons représenté dans le tableau I les composantes des tenseurs g et K mesurées à 77, 150 et 300°K. La figure 2 montre les variations de largeur de raie en fonction de la température.

2. *Interprétation des spectres observés.* — Le comportement rapporté ci-dessus est caractéristique d'un processus de réorientation par activation thermique entre les trois sites d'équilibre observés à basse température. En effet à 77°K, l'énergie d'activation thermique due aux vibrations du réseau est faible par rapport à la barrière de potentiel produite par

TABLEAU I.

	77°K.		
g_a	2,0058		
g_b	2,0014	$\frac{g_b + g_c}{2}$	= 1,9964
g_c	1,9915		
$\langle g \rangle$	1,9996		
K_a (MHz)	143,2		
K_b (MHz)	198,7	$\frac{K_b + K_c}{2}$	= 167,1
K_c (MHz)	135,5		
$\langle K \rangle$ (MHz)	159,1		

	170°K.	300°K.
$g_\parallel$	2,0056	2,0050
$g_\perp$	1,9966	1,9970
$\langle g \rangle$	1,9996	1,9997
$K_\parallel$ (MHz)	144,5	149,8
$K_\perp$ (MHz)	165,5	163,5
$\langle K \rangle$ (MHz)	158,5	159

les ions Na^+ et NO_3^- entourant le radical. La probabilité pour que NO_2 franchisse cette barrière est faible et par conséquent sa durée de vie τ dans chaque site est grande. Il en résulte que le spectre observé à 77°K est celui de NO_2 en réseau quasi rigide.

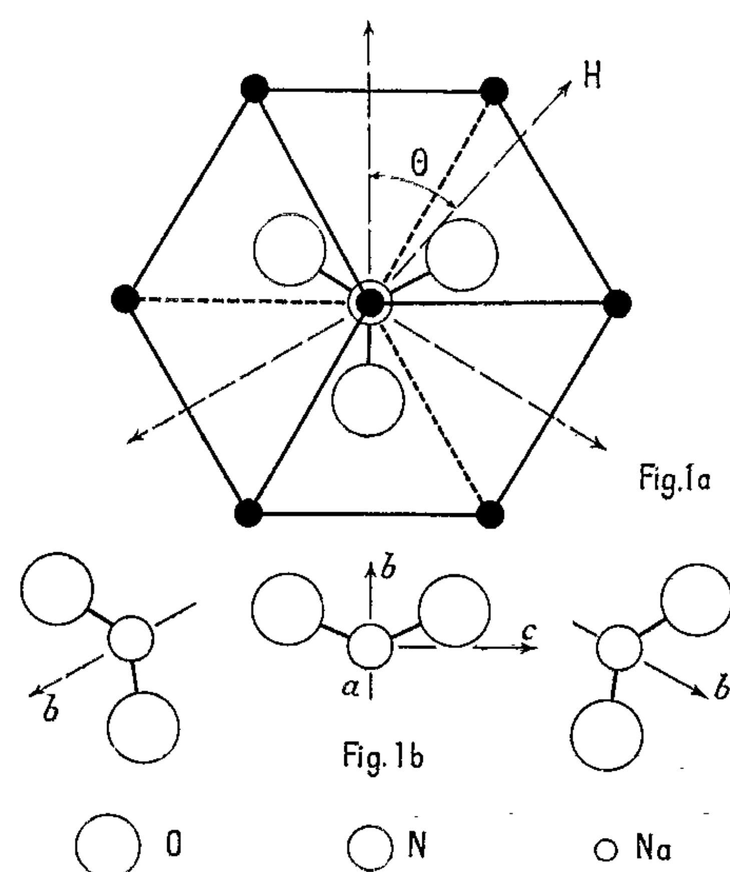


Fig. 1 *a*. — Structure cristallographique de $NaNO_3$.

Fig. 1 *b*. — Les trois sites d'équilibre de NO_2 à 77°K.

Si la température croît, l'énergie d'activation thermique augmente également et τ diminue. Ce qui explique l'élargissement lorentzien des raies du spectre. Lorsque τ devient suffisamment petit, les spins ne peuvent plus « suivre » les changements d'orientation du champ électrique interne du radical. Pour une température assez élevée, ils ne « voient » plus qu'un champ électrique moyen : quel que soit le site occupé par NO_2, il n'apparaît plus qu'une seule raie, située au centre de gravité des raies initiales et dont la largeur diminue lorsque la température augmente.

Le spectre théorique qui en résulte doit donc être la moyenne des trois spectres en réseau rigide. Le calcul, que nous avons effectué à partir des mesures faites à 77°K montre qu'il est pratiquement isotrope par rapport

à l'axe ternaire a : les anisotropies résiduelles de $g_\perp$ et $A_\perp$ sont respectivement 10^{-6} et 5.10^{-4}. Il n'est donc pas étonnant que nous ne les ayons pas observées. Les valeurs théoriques de $g_\perp$ et $A_\perp$ sont : $g_\perp = (g_{//} + g_{..})/2$, $A_\perp = (A_{//} + A_{..})/2$. Nos mesures (tableau I) sont en bon accord.

3. *Nature du mouvement du radical* NO_2. — L'examen du tableau I montre qu'il ne se réduit pas à un simple saut du radical d'un site à l'autre en tournant autour de l'axe ternaire. Lorsque la température croît de 77 à 300° K, g_{moyen} et A_{moyen} restent constants, ce qui prouve que l'orbite de l'électron non apparié n'est pas affectée par le mouvement; par contre, $g_{\parallel}$ et $A_\perp$ diminuent, et $g_\perp$ et $A_{\parallel}$ croissent. Nous attribuons ces variations à l'inclinaison du plan NO_2 de part et d'autre du plan NO_3^- au cours des

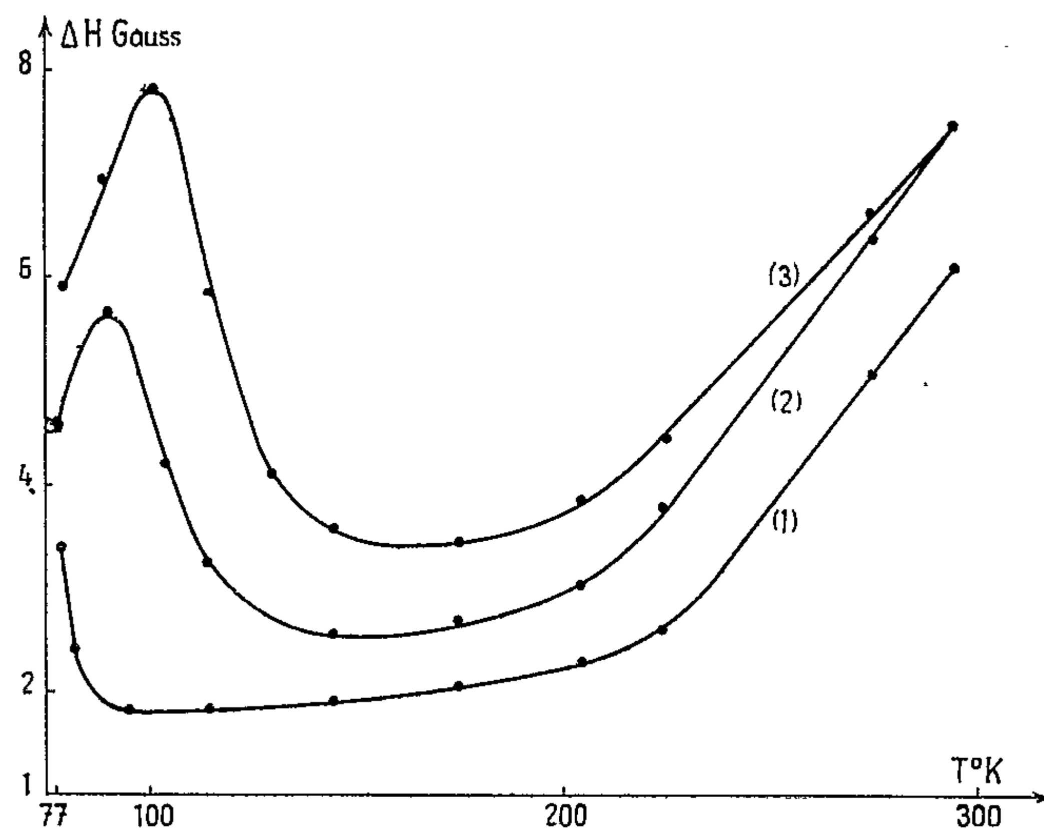


Fig. 2. — Variation de la largeur de raie en fonction de la température :
(1) axe ternaire a parallèle à H_0;
(2) axe ternaire a perpendiculaire à H_0 (raies $I_{^{14}N} = 0$);
(3) axe binaire parallèle à H_0 (raies $I_{^{14}N} = +1$).

réorientations. Les interactions à court rayon d'action entre les densités électroniques situées sur les atomes d'oxygène du radical et celles des ions Na^+ voisines, lorsque le radical passe d'un site d'équilibre à l'autre, sont responsables de ce mouvement.

Le comportement de NO_2 que nous avons observé est à rapprocher de celui des ions NO_3^- qui subissent dans $NaNO_3$ des réorientations au-dessus de la température de transition du cristal (584° K) [(2), (3)].

4. *Détermination de l'énergie d'activation.* — Nous avons utilisé les résultats développés dans l'étude des effets de rotation en R. M. N. (4). Ils supposent que :

1° la fréquence de rotation est liée à la température par une loi de la forme $\nu = \nu_0 e^{-E/kT}$ où E est l'énergie d'activation;

2° le radical met un temps infiniment court à passer d'une position d'équilibre à l'autre;

3° le formalisme des équations de Bloch est applicable.

Si l'on admet que ces conditions sont réalisées dans le cas de NO_2, la détermination précise de l'énergie d'activation nécessite la connaissance de la contribution aux largeurs de raies du spectre des seuls effets de rotation. Les calculs que nous avons effectués à partir des courbes de la figure 2 montrent que nous ne pouvons pas connaître cette contribution avec précision; il intervient dans la variation de largeur de raie des phénomènes autres que les effets de rotation. Cependant, la mesure des températures auxquelles l'élargissement respectif des raies $I = +1$, $I = 0$ est maximal nous a permis d'évaluer l'énergie d'activation à 0,05 eV.

5. *Conclusion.* — Les expériences que nous avons faites vérifient la validité de l'hypothèse de réorientation par activation thermique, hypothèse qui permet d'expliquer les spectres du radical NO_2 dans KNO_3 et $Pb(NO_3)_2$ irradiés [(5), (6)]. Nous avons pu observer directement la transition, préciser la nature du mouvement du radical et évaluer l'énergie d'activation.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) R. Adde, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 504.

(2) P. E. Tahvonen, *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, Ser. A 1, 1947, p. 42.

(3) Y. Shinnaka, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1964, p. 1281.

(4) J. A. Pople et coll., *High-resolution nuclear magnetic resonance*, Mc Graw-Hill, 1959, p. 218.

(5) H. Zeldes, *Proc. First Int. Conf. Param. Res. Jerusalem*, 1962, Academic Press, New-York, 1963, p. 764.

(6) R. M. Golding et M. Henchman, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 1554.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Caractère multipolaire de la transition* γ *de* 340 keV *de la désintégration* $^{151}Pm \rightarrow {}^{151}Sm$. Note (*) de

MM. **Jean Berthier**, **Jean-Claude Hocquenghem** et **Pierre Locard**, transmise par M. Louis Néel.

Le caractère E_1 de la transition de 340 keV est mis en évidence en comparant son coefficient de conversion α_K avec celui de la transition d'énergie voisine (364 keV) du ^{159}Gd.

Introduction. — La désintégration du ^{151}Pm a déjà fait l'objet de nombreuses études dont la dernière en date est celle de U. Bertelsen et coll. (1). Le schéma proposé par ces auteurs est assez compliqué; il doit, du reste être quelque peu modifié, de nouvelles transitions ayant été récemment mises en évidence (2). Aucune interprétation théorique définitive pour la suite des différents niveaux excités du ^{151}Sm n'a encore été donnée. Trop de possibilités subsistent au sujet de leur spin et de leur parité. Il serait donc important de connaître avec certitude le caractère multipolaire des principaux γ.

Dans le cadre d'une étude générale de cette désintégration, tout spécialement par la méthode des spectres en coïncidence, nous avons jugé utile de vérifier la multipolarité de la transition γ de 340 keV, la plus intense. En effet, tout d'abord, les mesures du rapport K/L ne sont pas en bon accord : Bertelsen trouve $5,4 \pm 1,1$ et Marguier (3) $8,1 \pm 1,6$. De plus, de toute façon, le rapport K/L a, pour le γ en question, sensiblement la même valeur pour une transition E_1 (Bertelsen) ou M_1 (Marguier) et donc n'est pas caractéristique.

	Transitions			
	E_1.	E_2.	M_1.	M_2.
K/L........	7,7	4,9	8,0	5,9
α_K..........	$9,3.10^{-3}$	$3,1.10^{-2}$	$5,1.10^{-2}$	$1,95.10^{-1}$

Par contre, le coefficient α_K dépend nettement de la multipolarité. Aussi nous sommes-nous proposé de mesurer directement ce coefficient α_K.

Méthode. — Cette méthode est basée sur la comparaison du coefficient α_K de la transition γ étudiée avec celui d'une transition d'énergie voisine, connu, lui, avec certitude.

Nous avons donc eu pour chaque source deux mesures à faire et chacune d'elles a été réalisée exactement dans les mêmes conditions (en particulier, même géométrie) pour les deux sources.

1° Mesure du spectre γ avec une sonde à scintillation (INa 1″ 1/2×2″ et 56 AVP, efficacité photoélectrique connue en fonction de l'énergie);

2° Mesure de la raie K avec le spectromètre $\pi\sqrt{2}$ du laboratoire (4).

Si nous désignons par

S_γ, S'_γ, les surfaces des pics photoélectriques (^{151}Pm et « étalon »);

ε_γ, ε'_γ, les efficacités photoélectriques correspondantes;
S_β, S'_β, les surfaces des raies K de conversion,
nous avons

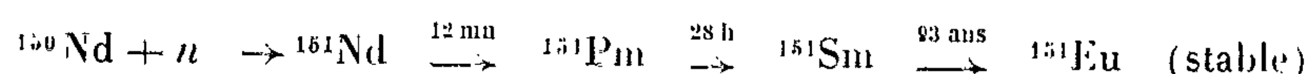
$$\alpha_K = AS_\beta \times \frac{\varepsilon_\gamma}{S_\gamma} \qquad \text{et} \qquad \alpha'_K = AS'_\beta \times \frac{\varepsilon'_\gamma}{S'_\gamma},$$

A étant une constante expérimentale, la même dans les deux séries de mesures, d'où

$$\alpha_K = \alpha'_K \times \frac{S_\beta}{S'_\beta} \times \frac{S'_\gamma}{S_\gamma} \times \frac{\varepsilon_\gamma}{\varepsilon'_\gamma}. \tag{1}$$

Nous avons choisi comme corps de référence le ^{159}Gd qui possède une transition γ très intense de 364 keV, donc d'énergie très proche de celle du ^{151}Pm. Deux mesures du coefficient α'_K de cette transition [(5), (6)], effectuées avec la même méthode et en très bon accord entre elles, nous permettent de retenir comme valeur : $\alpha'_K = 8{,}0.10^{-3}$.

Mesures. — 1° ^{151}Pm. — Le ^{151}Pm a été obtenu en irradiant pendant 15 h à un flux d'environ 5.10^{13} n/cm^2.s, 2 mg d'oxyde de néodyme enrichi à 95,6 % en ^{150}Nd. Le ^{151}Pm apparaît au cours des réactions suivantes :



A la sortie de pile il est donc nécessaire d'effectuer une séparation sur résine suivant le procédé décrit par A. Juillard et coll. (7). La source est ensuite préparée par évaporation sous vide sur une feuille de mica d'épaisseur inférieure à 2 mg/cm^2.

Deux mesures du spectre γ, faites à 42 h d'intervalle nous ont permis de vérifier la décroissance. Le pic photoélectrique (*fig.* 1) a été obtenu par décomposition du spectre total.

Nous avons $S_\gamma = 1{,}81 \pm 0{,}04$ (unités de surface), une fois déduite la contribution de la transition γ de 344,9 keV.

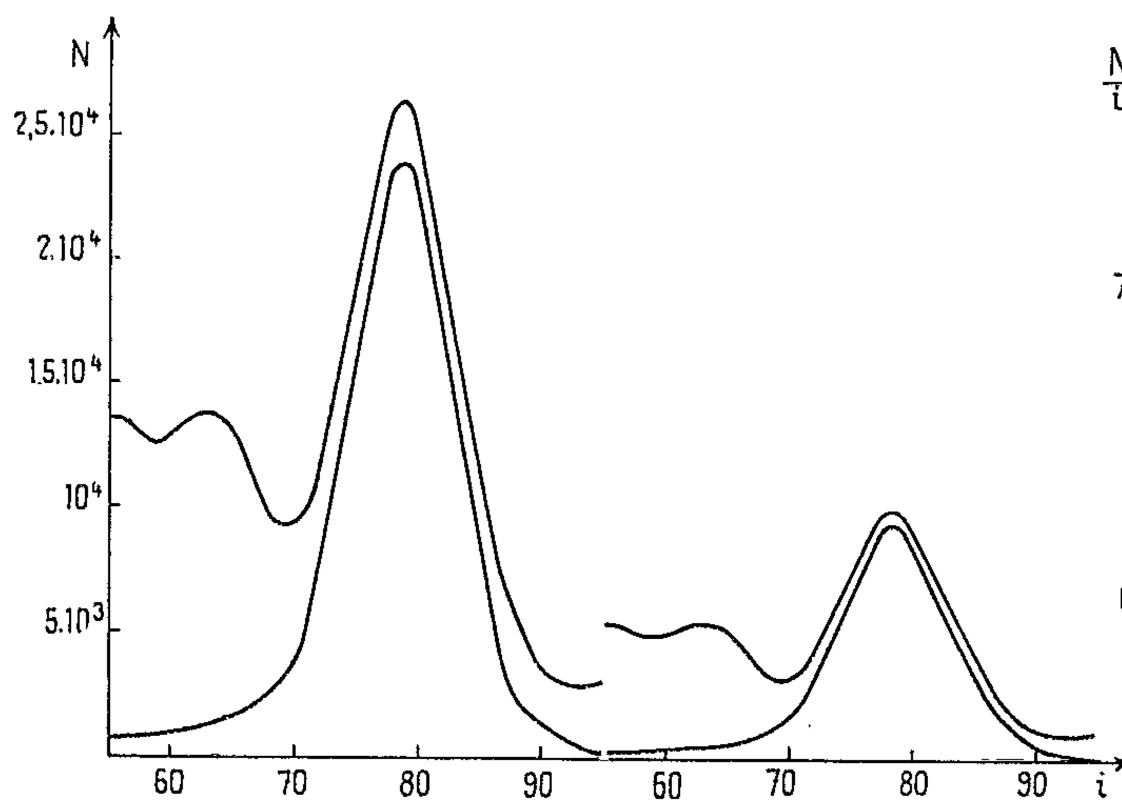


Fig. 1.

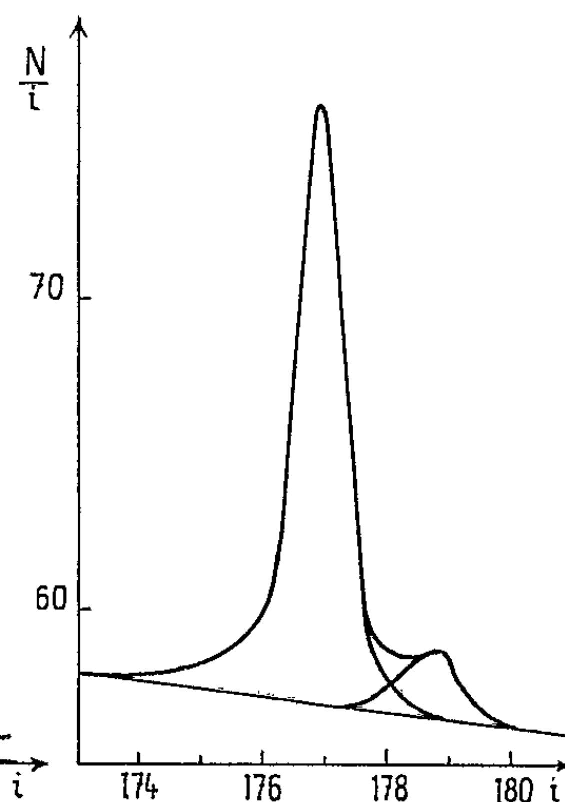


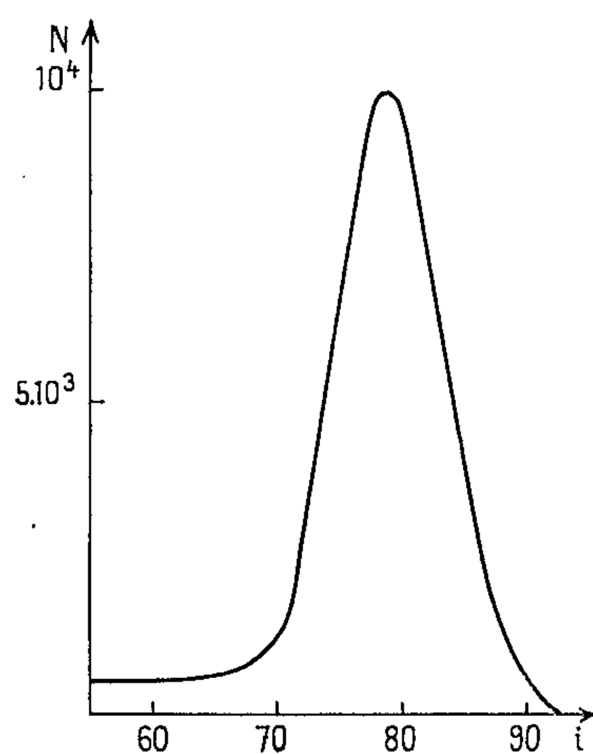
Fig. 2.

La figure 2 représente la raie K du γ de 340 keV.

Nous obtenons pour la surface mesurée S_β, ramenée à l'époque correspondant à la surface S_γ : $S_\beta = 0{,}111 \pm 0{,}006$.

Remarque. — Afin de vérifier en particulier la « qualité » de notre source, nous avons mesuré également la raie K de la transition de 177,3 keV et nous avons comparé nos résultats à ceux trouvés par Marguier [3] avec le même appareil et sensiblement les mêmes conditions expérimentales. Marguier trouve : K 177,3/K 340 = 5,22. Nos mesures donnent : K 177,3/K 340 = 5,26, donc, résultats identiques à moins de 1 %.

2° ^{159}Gd. — Nous l'avons obtenu en irradiant à la pile pendant 16 h, sous un flux de 5.10^{13}/cm^2.s, 0,5 mg de gadolinium métallique naturel. Il est inutile de partir de ^{158}Gd séparé, car les autres isotopes du gadolinium ne peuvent perturber nos mesures. La source a été ensuite préparée par évaporation sous vide comme pour le ^{151}Pm.



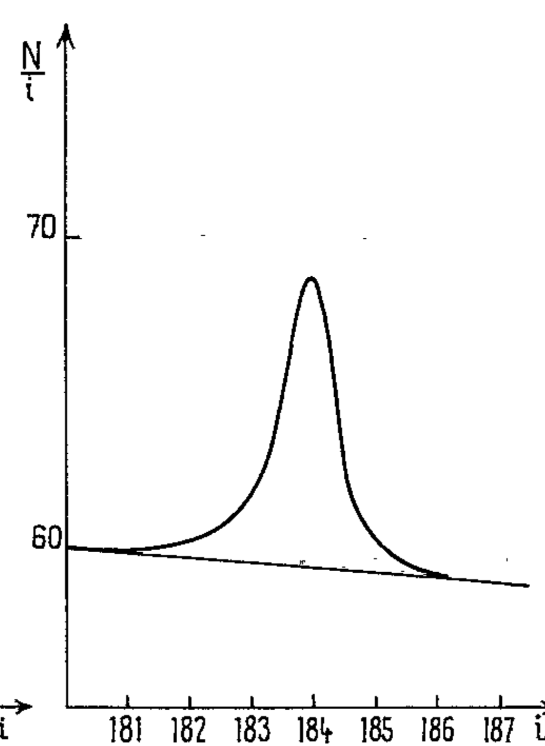


Fig. 3. Fig. 4.

Les figures 3 et 4 représentent pour le ^{159}Gd les mesures analogues à celles faites pour le ^{151}Pm. Nous avons $S'_\gamma = 0{,}873 \pm 0{,}018$ avec, de plus, $\varepsilon_\gamma/\varepsilon'_\gamma = 1{,}07$. La surface de la raie K, ramenée à l'époque de la mesure γ, est $S'_\beta = 0{,}045 \pm 0{,}002$.

Conclusion. — En reportant tous nos résultats dans la formule (1) nous trouvons : $\alpha_K = (10{,}2 \pm 1{,}4).10^{-3}$. Nous pouvons donc affirmer que la transition de 340 keV du ^{151}Sm est une transition E_1.

D'autre part, il faut noter que pour le noyau considéré les rapports K/L sont très voisins pour les transitions E_1 et M_1 à partir d'une énergie de l'ordre de 100 keV. Il serait donc intéressant de mesurer directement les coefficients α_K de toutes les transitions d'énergie supérieure ou égale à 100 keV. C'est ce que nous pensons encore faire pour les transitions les plus importantes, mais cette fois en utilisant la conversion externe.

Les rapports de diverses raies K de conversion interne à celle du 340 keV sont connus [(1), (2)]. En mesurant les mêmes rapports mais en conversion externe, nous pourrons alors déduire, de la mesure que nous venons d'effectuer, les coefficients de conversion α_K.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) U. Bertelsen, G. T. Ewan et H. L. Nielsen, *Nuclear Phys.*, 50, 1964, p. 657.
(2) G. T. Ewan et A. J. Tavendale, *Canad. J. Phys.*, 42, 1964, p. 2286.
(3) G. Marguier, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1963.
(4) A. Moussa et J. B. Bellicard, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 85 A.
(5) K. O. Nielsen, O. B. Nielsen et O. Skilbreid, *Nuclear Phys.*, 7, 1958, p. 561.
(6) F. R. Metzger et W. B. Todd, *Nuclear Phys.*, 13, 1959, p. 177.
(7) A. Juillard, J. Crançon, G. Marguier et R. Gonnin, NT/CHN, septembre 1963.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire, Faculté des Sciences*
et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. n° 269, *Isère*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la structure des mélanges solides d'huile de paraffine avec les monomères vinyliques. Interprétation de la polymérisation radiochimique dans ces mélanges à basse température.* Note (*) de MM. **Charles Spritzer**, **Claude Sella** et **Adolphe Chapiro**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'examen au microscope polarisant des mélanges de méthacrylate de méthyle ou de styrène avec l'huile de paraffine montre qu'à basse température les monomères cristallisent à l'état pur à des températures sensiblement inférieures à leurs points de fusion respectifs. Il se produit une séparation de phase au cours du refroidissement et la phase monomère subit une surfusion très importante due à sa dispersion en fines gouttelettes dans la masse vitreuse de l'huile de paraffine. La polymérisation s'effectue dans ces gouttelettes liquides isolées dans des conditions qui rappellent celles qui régissent les polymérisations en émulsion.

De nombreuses études effectuées au cours de ces dernières années ont montré que la plupart des monomères pouvaient être polymérisés par irradiation à l'état solide mais que certains composés vinyliques tels que le méthacrylate et l'acrylate de méthyle échappaient à cette règle. Cependant, même ces composés pouvaient être polymérisés lorsqu'ils étaient irradiés à basse température en mélange avec un solvant huileux comme l'huile de paraffine [(1), (2)]. Ainsi, à —78°, la polymérisation était très lente pour des concentrations en huile de paraffine inférieures à 50 %, mais les mélanges plus dilués en monomère donnaient lieu à une polymérisation très rapide.

Nous avons abordé le problème de l'étude de la structure des mélanges solides huile de paraffine-monomère à l'aide de trois méthodes : microscopie en lumière polarisée, diffraction des rayons X et microscopie électronique à basse température. La présente Note résume les résultats obtenus par l'examen au microscope polarisant.

1. *Étude des mélanges de méthacrylate de méthyle avec l'huile de paraffine.* — L'analyse systématique des transformations qui se produisent lorsqu'on refroidit ces mélanges a été faite en utilisant un dispositif spécial (3) qui permet l'étude de l'échantillon par microscopie optique et par diffraction des rayons X à basse température. Ce dispositif permet également de faire subir aux échantillons des cycles thermiques bien définis et de contrôler la température à moins de 1° près. L'observation des transformations qui se produisaient dans les échantillons au cours du refroidissement ou du réchauffement était faite au moyen d'un microscope polarisant. A la température ambiante, les mélanges de méthacrylate de méthyle avec l'huile de paraffine étant liquides, on faisait tourner le polariseur de façon à obtenir l'extinction totale de la lumière. Au cours du refroidissement, la lumière réapparaissait d'une façon très intense à une certaine température et caractérisait ainsi la formation de cristaux.

Toutes les températures de cristallisation observées étaient inférieures au point de fusion du méthacrylate de méthyle : — 50°. Par réchauffement, la biréfringence disparaissait et permettait de définir de la même façon

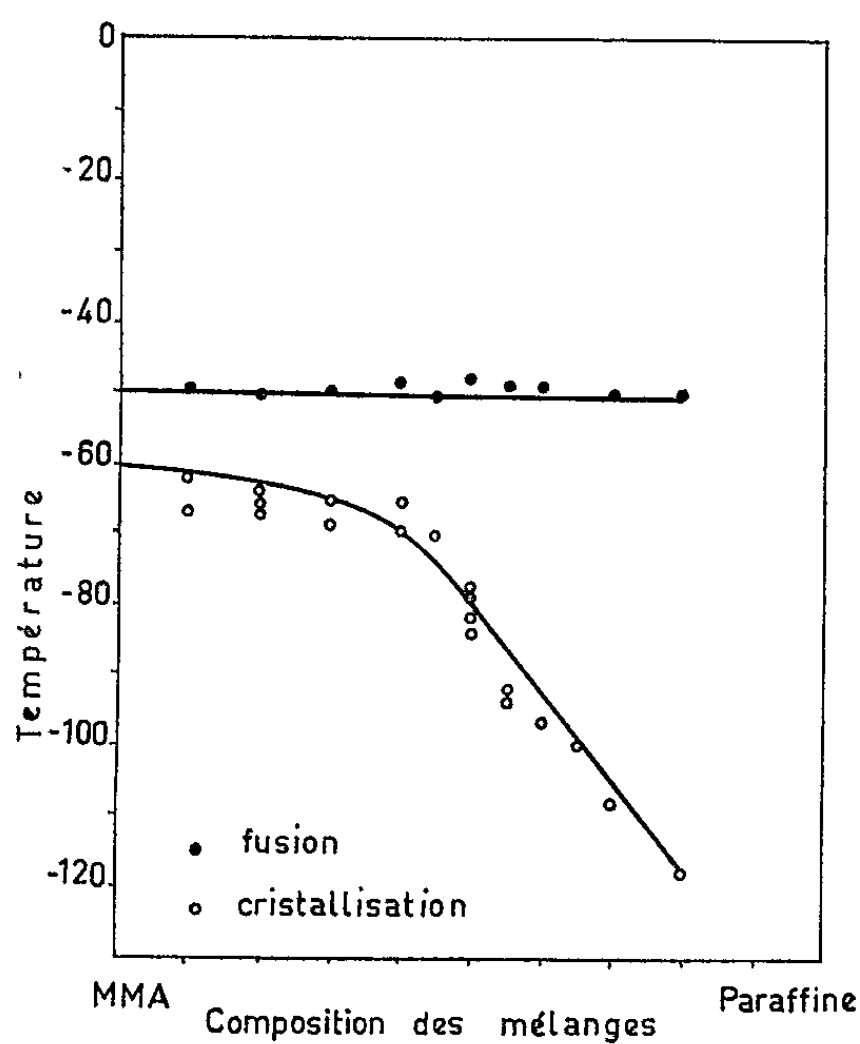


Fig. 1.

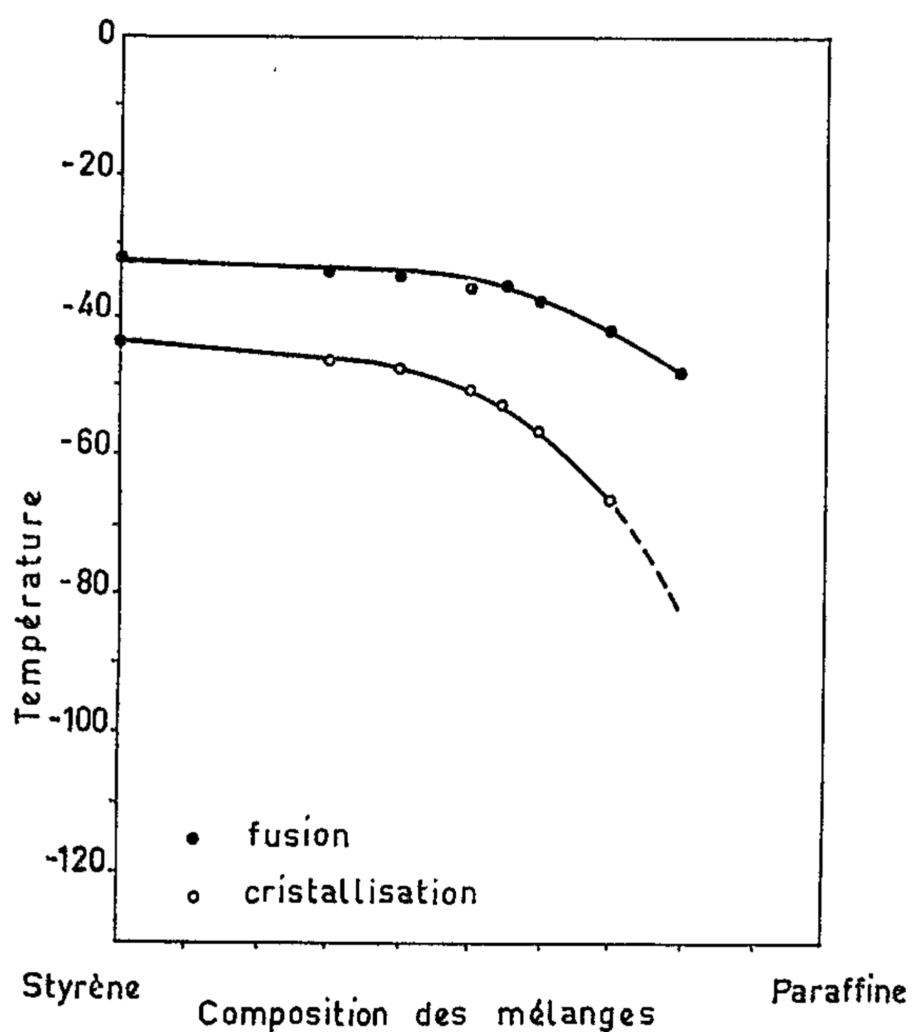


Fig. 2.

Cristallisation et fusion du méthacrylate de méthyle (*fig.* 1) et du styrène (*fig.* 2) dans différents mélanges avec l'huile de paraffine.

(Dans le cas de la figure 1, les différents points relatifs à un même mélange correspondent à plusieurs cycles successifs de cristallisation et de fusion.)

une température de fusion. Celle-ci était constante pour tous les mélanges et voisine de — 50°. L'ensemble de nos résultats est représenté sur la figure 1. Lorsqu'un même échantillon était soumis à plusieurs cycles refroidissement-réchauffement, les phénomènes observés étaient relativement bien reproductibles comme le montre le diagramme. Il est à noter qu'à partir des concentrations supérieures à 80 % en huile de paraffine, il n'apparaissait plus de cristaux même à la température de l'azote liquide.

Étant donné que les cristaux qui se sont formés à des températures très différentes fondent tous à une même température (— 50°), il paraît vraisemblable qu'ils sont constitués par du méthacrylate de méthyle pur qui s'est séparé de l'huile de paraffine à un certain moment du refroidissement et a été maintenu en surfusion. Ce phénomène s'explique si l'on admet qu'on obtient une dispersion de fines gouttelettes de méthacrylate de méthyle dans l'huile de paraffine vitreuse (l'huile de paraffine ne cristallise pas, mais forme un verre en dessous de — 50°). Ce retard à la cristallisation est dû à la faible probabilité de germination dans des particules petites et ce d'autant plus que les particules sont plus petites (4). On peut donc supposer par analogie avec les travaux de Turnbull (5) que la dimension des gouttelettes commande la température de cristallisation du méthacrylate de méthyle et que cette température est d'autant plus basse que la taille de la goutte est plus faible. En outre, en dessous d'une dimension critique des gouttelettes, la cristallisation est totalement impossible car le point de transition vitreuse du monomère (— 130°) (6) est atteint avant que ce dernier ait pu cristalliser. Au cours du réchauffement, la température de fusion des cristaux formés se situe aux alentours de — 50°, c'est-à-dire à la température de fusion du méthacrylate de méthyle pur. Ces observations expliquent la forte accélération de la polymérisation des mélanges dilués sous irradiation à — 78°. En effet, à cette température, les mélanges renfermant moins de 50 % d'huile de paraffine sont cristallisés et la polymérisation y est très lente. Au contraire, pour des mélanges plus dilués en monomère, la polymérisation s'effectue en phase liquide dans des gouttelettes très fines où la réaction de terminaison est très peu probable; on atteint ainsi des conditions analogues à celles qui régissent les polymérisations en émulsion et cela explique les vitesses de réaction très élevées malgré la température de réaction très basse. Ce même schéma explique l'augmentation de la mobilité du monomère dans les mélanges avec l'huile de paraffine qui a été mise en évidence par plusieurs méthodes physiques [(7), (8), (9)].

2. *Étude des mélanges de styrène avec l'huile de paraffine.* — On sait que ce monomère polymérise à l'état cristallisé mais que cette réaction est fortement accélérée par addition d'huile de paraffine (2). Nous avons procédé à la détermination des points de cristallisation et de fusion en fonction de la composition de ces mélanges. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure 2. Le diagramme obtenu ressemble beaucoup

à celui qui est représenté sur la figure 1. Toutefois, il semble que le styrène soit plus soluble dans l'huile de paraffine que le méthacrylate de méthyle puisque le point de fusion s'abaisse quand la teneur en huile de paraffine augmente. De plus, si l'on considère ce qui se produit à — 78°, on constate que pour le méthacrylate de méthyle l'addition de 50 % d'huile de paraffine est suffisante pour maintenir le monomère en surfusion tandis qu'il en faut 75 % dans le cas du système. Or, la vitesse de polymérisation de ce dernier monomère étant déjà fortement augmentée pour des teneurs en huile inférieures à 75 % (2), on peut en conclure qu'une partie non négligeable du styrène est dissoute dans l'huile en phase vitreuse et que la polymérisation s'effectue aussi dans ce milieu. On peut penser qu'il en est de même pour le méthacrylate de méthyle dont une faible partie serait dissoute et polymériserait également dans la phase vitreuse homogène. Cette hypothèse vient d'être confirmée par des expériences effectuées à — 196° avec des mélanges très dilués en monomère qui formaient des verres parfaitement transparents et donnaient lieu à une polymérisation très rapide.

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus a été confirmé par des mesures de diffraction des rayons X qui ont permis une étude parallèle de la structure et de la cristallinité des mélanges et, d'autre part, par microscopie électronique au moyen d'une technique spéciale de réplique à basse température qui a permis de mettre clairement en évidence les phénomènes de séparation en microphases. Les détails de ces derniers travaux seront publiés ultérieurement. Des études sont en cours pour essayer de généraliser ces résultats à d'autres systèmes.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) Y. Amagi et A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 537.
(2) A. Chapiro et M. Pertessis, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 991.
(3) H. Gervais, C. Sella et C. Spritzer (à paraître).
(4) Notre attention a été attirée sur cette explication par le Docteur R. F. Boyer.
(5) D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 411.
(6) V. A. Kargin et V. A. Kabanov, *Zh. Vsesoyuznovo Obchtchestva im. D. I. Mendeleeva*, 9, 1964, p. 602.
(7) R. Marx-Szanto, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965 (sous presse).
(8) R. Reinisch, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1374.
(9) R. Marx-Szanto et D. Tchiboukdjian-Dervillee, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire de Rayons X*
et *Laboratoire de Chimie des Radiations*,
C.N.R.S., 1, *place A.-Briand. Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation du spectre de résonance paramagnétique électronique du radical obtenu par oxydation électrochimique de l'amino-9 phényl-10 anthracène.* Note (*) de M. **François Tonnard**, présentée par M. René Lucas.

Le spectre R. P. E. du radical positif obtenu par oxydation électrochimique de l'amino-9 phényl-10 anthracène a été interprété en étudiant séparément trois spectres expérimentaux enregistrés à différentes résolutions. On a construit les spectres calculés correspondants à l'aide d'une machine électronique I. B. M. 7094.

Pour interpréter un spectre de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) d'un radical libre en solution, on tient compte des règles de construction d'un spectre, établies théoriquement à partir de l'hamiltonien de spin du radical. D'après ces calculs, pour un radical contenant un groupe de n protons (spin 1/2) de même constante de couplage, on aura $(n+1)$ raies d'intensités relatives égales aux cœfficients du binôme. Ces raies sont équidistantes et la distance entre deux d'entre elles est égale à la constante de couplage a des protons. Plus généralement, pour n noyaux de spin I, on aura $(2n\text{I}+1)$ raies. Ainsi, si l'on a p groupes de noyaux équivalents, on aura $(2n_1\text{I}_1+1)(2n_2\text{I}_2+1)\ldots(2n_p\text{I}_p+1)$ raies.

Il est évident que, dans le cas d'un radical contenant plusieurs groupes de noyaux équivalents, le spectre peut être très compliqué. Mais si les constantes de couplage $a_1, a_2, \ldots, a_p$ sont suffisamment différentes les unes des autres, l'interprétation du spectre est facilitée. En effet, supposons par exemple que l'on ait trois groupes de noyaux à spin non nul et de constantes de couplage a_1, a_2 et a_3 telles que

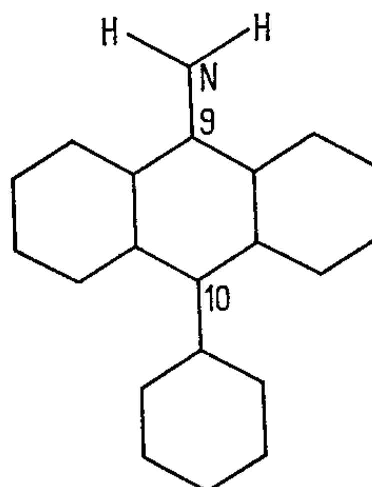
$$a_1 \gg a_2 \quad \text{et} \quad a_2 \gg a_3.$$

Si l'on enregistre un spectre faible résolution, c'est-à-dire pour lequel la largeur de raie est suffisamment grande pour que a_2 et a_3 soient négligeables en comparaison de cette largeur, seules les raies dues au premier groupe de noyaux apparaîtront sur le spectre. On pourra ainsi facilement déterminer la constante de couplage a_1.

Dans un deuxième temps on améliore les conditions expérimentales de façon à diminuer la largeur de raie. Nous aurons alors un spectre contenant $(2n_1\text{I}_1+1)$ $(2n_2\text{I}_2+1)$ raies. Connaissant déjà a_1, il sera plus aisé de déterminer a_2; on continuerait de la même manière pour obtenir a_3.

G. Cauquis et J. P. Billon [1] ont enregistré trois spectres de résolutions différentes du radical obtenu par oxydation électrochimique de l'amino-9 phényl-10 anthracène. Le spectre faible résolution (*fig.* 1*a*) contient neuf raies également espacées. Nous admettons avec eux [1] que le radical obtenu est le radical positif amino-9 phényl-10 anthracène. Étant donnée la formule de ce radical, on peut penser que ce spectre est dû au couplage,

avec le spin de l'électron impair, des spins du noyau d'azote et d'un certain nombre de protons équivalents : En tenant compte des intensités relatives



des différentes raies, on trouve qu'il y a six protons équivalents; on obtient ainsi sept raies d'intensités relatives :

1, 6, 15, 20, 15, 6, 1.

Le noyau d'azote divise chacune de ces raies en trois. Mais si la constante de couplage est la même que celle des protons, on ajoute deux raies, d'où les neuf raies d'intensités relatives :

1, 7, 22, 41, 50, 41, 22, 7, 1.

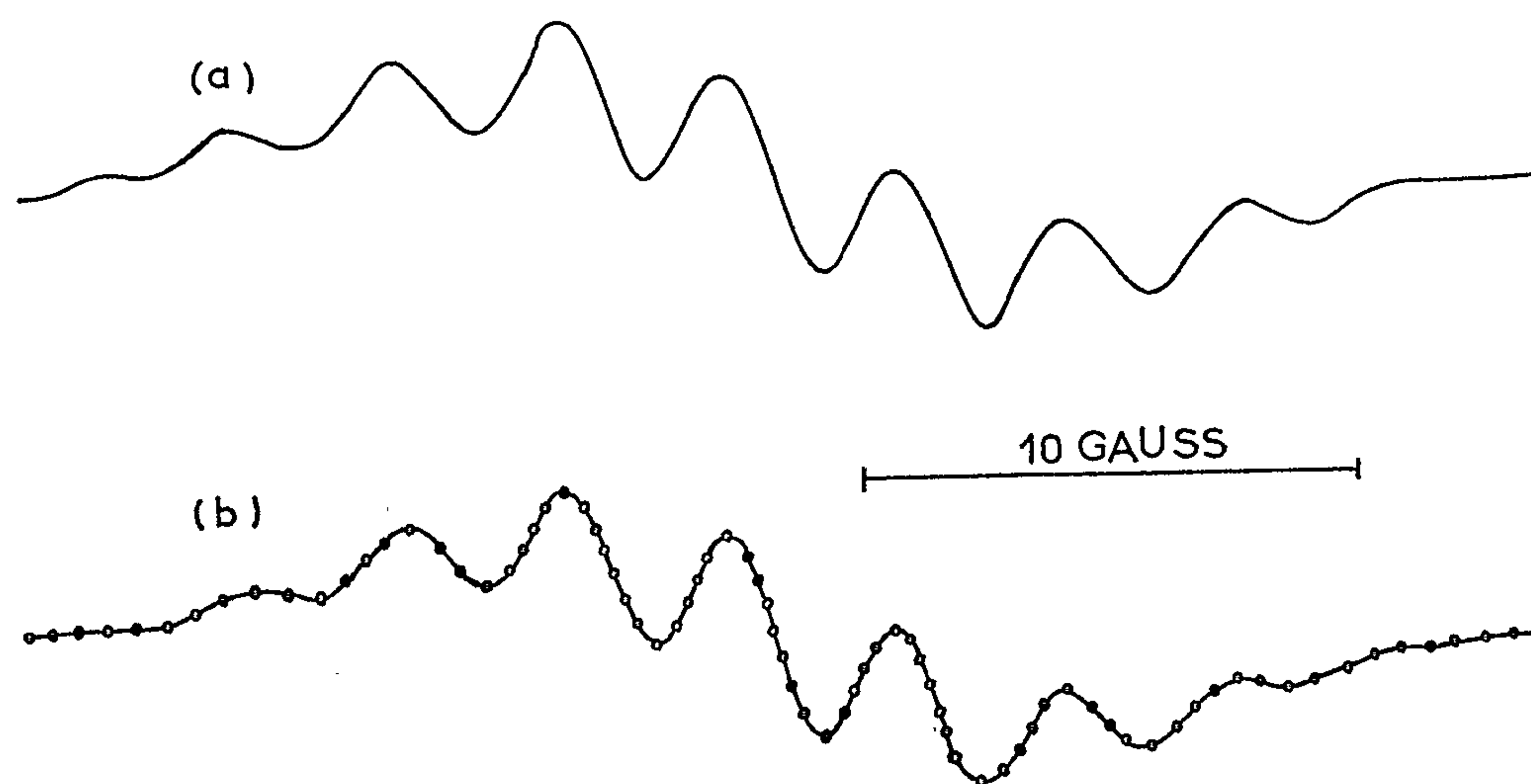


Fig. 1.
(*a*) Spectre expérimental.
(*b*) Spectre calculé obtenu pour T = 1.

Nous avons calculé le spectre à l'aide d'une machine électronique I. B. M. 7094, sur un programme que nous avons établi (2), en supposant qu'une raie simple de R. P. E. a la forme de la dérivée d'une courbe de Lorentz :

$$\frac{df(\mathrm{H})}{d\mathrm{H}} = -2\frac{\mathrm{T}^3}{\pi}\frac{\mathrm{H}-\mathrm{H}_0}{[1+(\mathrm{H}-\mathrm{H}_0)^2\mathrm{T}^2]^2},$$

T est le paramètre dont la variation influe sur la largeur de raie.

Les spectres moyenne et haute résolution contiennent le même nombre de raies. La différence entre les constantes de couplage des autres groupes de protons est donc assez faible. Ce fait accroît la difficulté d'interprétation de ces spectres. Néanmoins, on peut constater que le nombre de raies est relativement réduit, compte tenu du nombre de protons du radical. D'autre part on remarque que la distance entre deux raies consécutives est toujours la même. Cette distance nous donne la valeur de la plus petite constante de couplage a_m. A cause de la régularité du spectre les autres constantes de couplage doivent être des multiples de a_m ce qui explique le petit nombre de raies.

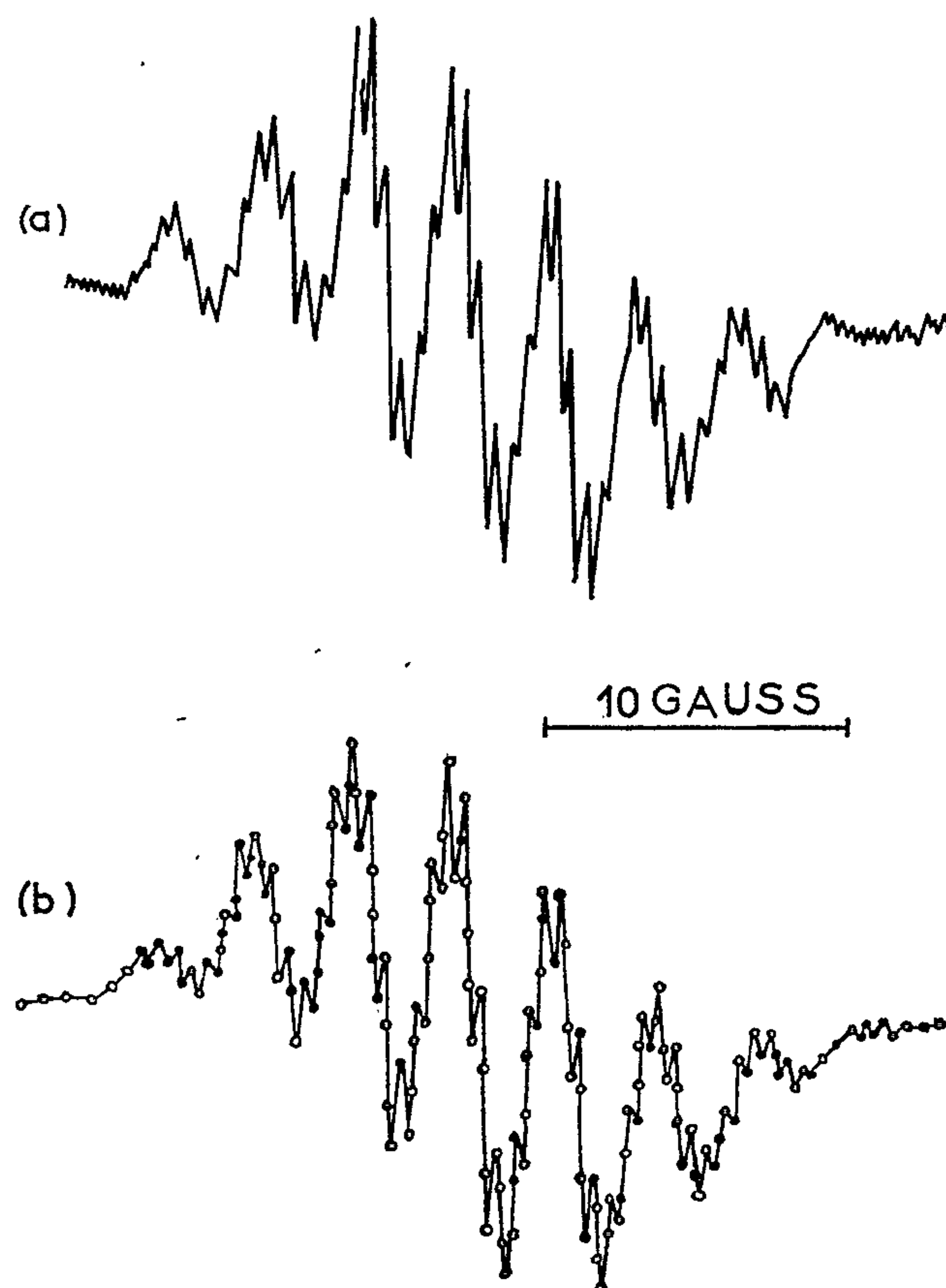


Fig. 2.

(*a*) Spectre expérimental.

(*b*) Spectre calculé obtenu pour T = 2.

Nous avons obtenu un bon accord avec les spectres expérimentaux (*fig.* 2 et 3) en prenant un groupe de cinq protons de constante de couplage a_m et un autre groupe de deux protons de constante de couplage double de a_m. De plus, on constate que la plus grande constante de couplage déterminée par les spectres faible résolution (*fig.* 1) est six fois plus grande

que a_m. Finalement, compte tenu de l'étalonnage des spectres, on obtient l'ensemble suivant de constantes de couplage :

5 protons : $a_1 = a_m = 0{,}525$ gauss,
2 protons : $a_2 = 2a_m = 1{,}05$ gauss,
6 protons et 1 azote : $a_3 = 6a_m = 3{,}15$ gauss.

On sait qu'une relation due à McConnell (3) relie la constante de couplage d'un proton lié à un cycle aromatique à la densité de spin sur le carbone ou l'azote adjacent :

$$a_{\rm H}^{\rm XH} = Q_{\rm H}^{\rm XH} \rho_i^{\rm X},$$

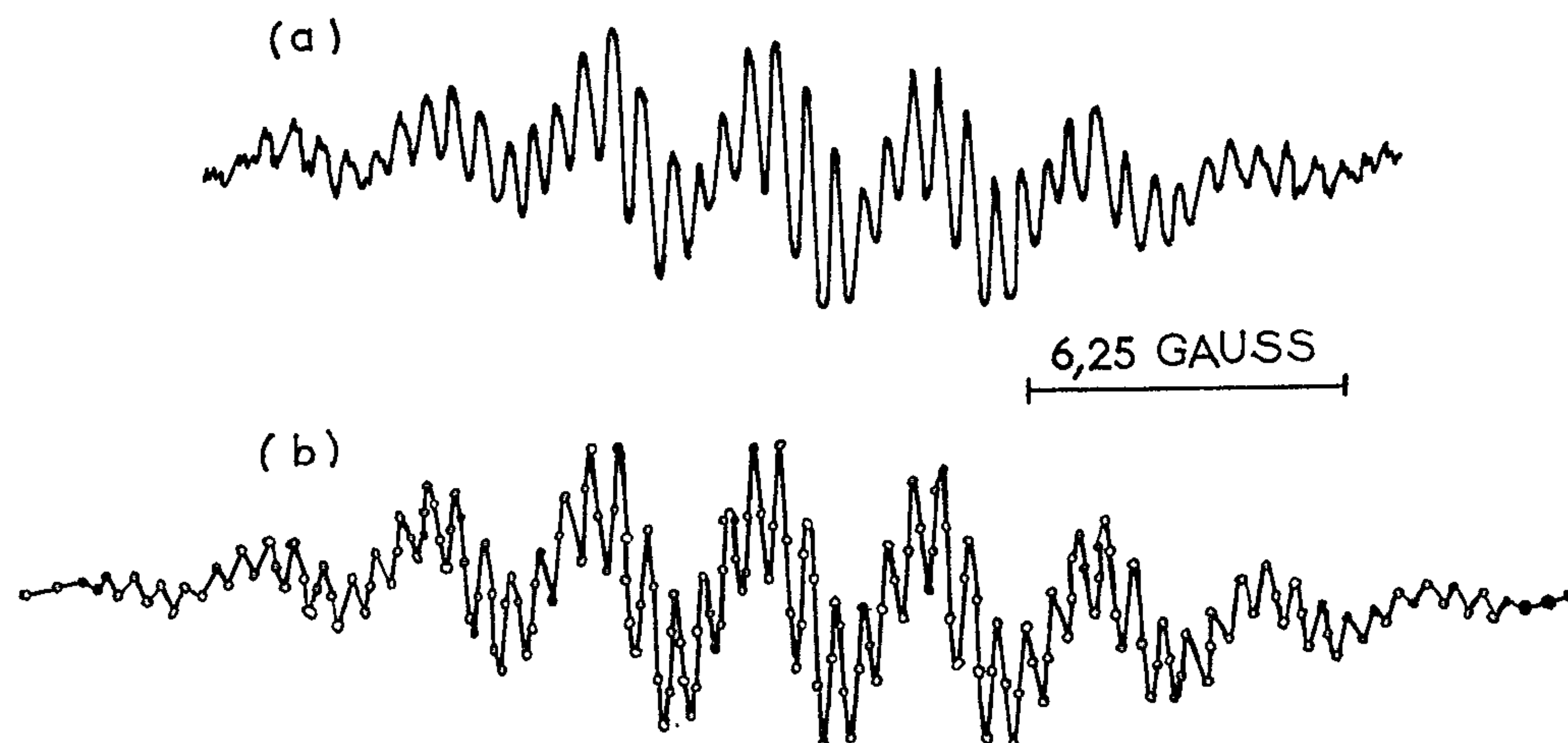


Fig. 3.
(*a*) Spectre expérimental.
(*b*) Spectre calculé obtenu pour T = 2,5.

où X se réfère au carbone ou à l'azote et i repère le centre correspondant. $Q_{\rm H}^{\rm XH}$ est une constante d'interaction π-σ. Une interprétation théorique est en cours qui consiste à calculer $\rho_i^{\rm X}$ à l'aide de la méthode de Hückel et à montrer le rôle que doivent jouer dans ces calculs l'existence de charges nettes non nulles (4) sur les carbones ainsi que la non-coplanéité des groupes amino et phényle avec le squelette anthracénique.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) G. Cauquis et J. P. Billon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965 (sous presse).
(2) S. Odiot et F. Tonnard, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 382.
(3) H. M. Mc Connell, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 764.
(4) J. P. Colpa et J. R. Bolton, *Mol. Phys.*, 1963, p. 273.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences de Rennes* et *Centre de Mécanique ondulatoire appliquée, 23, rue du Maroc, Paris, 19e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la dimérisation des acides haloacétiques dans le cyclohexane par mesure de la constante diélectrique.* Note (*) de MM. **Fernand Thyrion** et **Daniel Decroocq**, présentée par M. Paul Pascal.

En se fondant sur la loi d'additivité de la constante diélectrique d'un mélange, en fonction des fractions en volume de ses constituants, il est possible de déceler et d'étudier la dimérisation d'un soluté. Cette possibilité est illustrée par l'étude de divers acides carboxyliques dans le cyclohexane.

Il a été établi par une étude théorique et confirmé par des résultats expérimentaux [1] que la constante diélectrique d'un mélange liquide idéal de composés polaires se traduisait par l'expression

$$D = \sum_{i=1}^{m} D_i Y_i, \qquad (1)$$

où D est la constante diélectrique du mélange et D_i celle du constituant *i*. Y représente la fraction en volume des composants, c'est-à-dire le produit de leur concentration C par leur volume molaire ($Y = C\mathcal{V}$).

Dans le cas d'une solution diluée d'un composé polaire (*a*) dans un solvant apolaire (*s*), la constante diélectrique du mélange suit également une loi linéaire dans le domaine des concentrations cryoscopiques lorsque le composé polaire ne présente pas de tendance à l'autoassociation. Son expression s'écrit alors sous une forme dérivée de (1) :

$$(D - D_s) = (D'_a - D_s)\, C_a \mathcal{V}_a, \qquad (2)$$

où D'_a symbolise la constante diélectrique manifestée par le composé (*a*) en solution diluée dans (*s*).

Par contre, lorsque le soluté (*a*) se trouve partiellement sous forme de monomère (*m*) et partiellement sous forme de dimère (*d*), la constante diélectrique du mélange doit alors s'exprimer, par application de la formule (1), aux systèmes ternaires

$$D = D_s C_s \mathcal{V}_s + D'_m X_m \mathcal{V}_m + D'_d X_d \mathcal{V}_d. \qquad (3)$$

Les constantes diélectriques manifestées par le monomère D'_m et par le dimère D'_d dans le solvant considéré sont généralement inconnues *a priori*. En ce qui concerne les volumes molaires $\mathcal{V}_m$ et $\mathcal{V}_d$, on peut admettre qu'ils sont reliés au volume molaire du soluté $\mathcal{V}_a$ par les relations

$$\mathcal{V}_m = \mathcal{V}_a \quad \text{et} \quad \mathcal{V}_d = 2\mathcal{V}_a.$$

Quant aux concentrations en monomère et en dimère, X_m et X_d, elles sont reliées entre elles par la constante d'équilibre

$$K = \frac{X_d}{X_m^2} \quad (\text{en l. mol}^{-1}) \qquad (4)$$

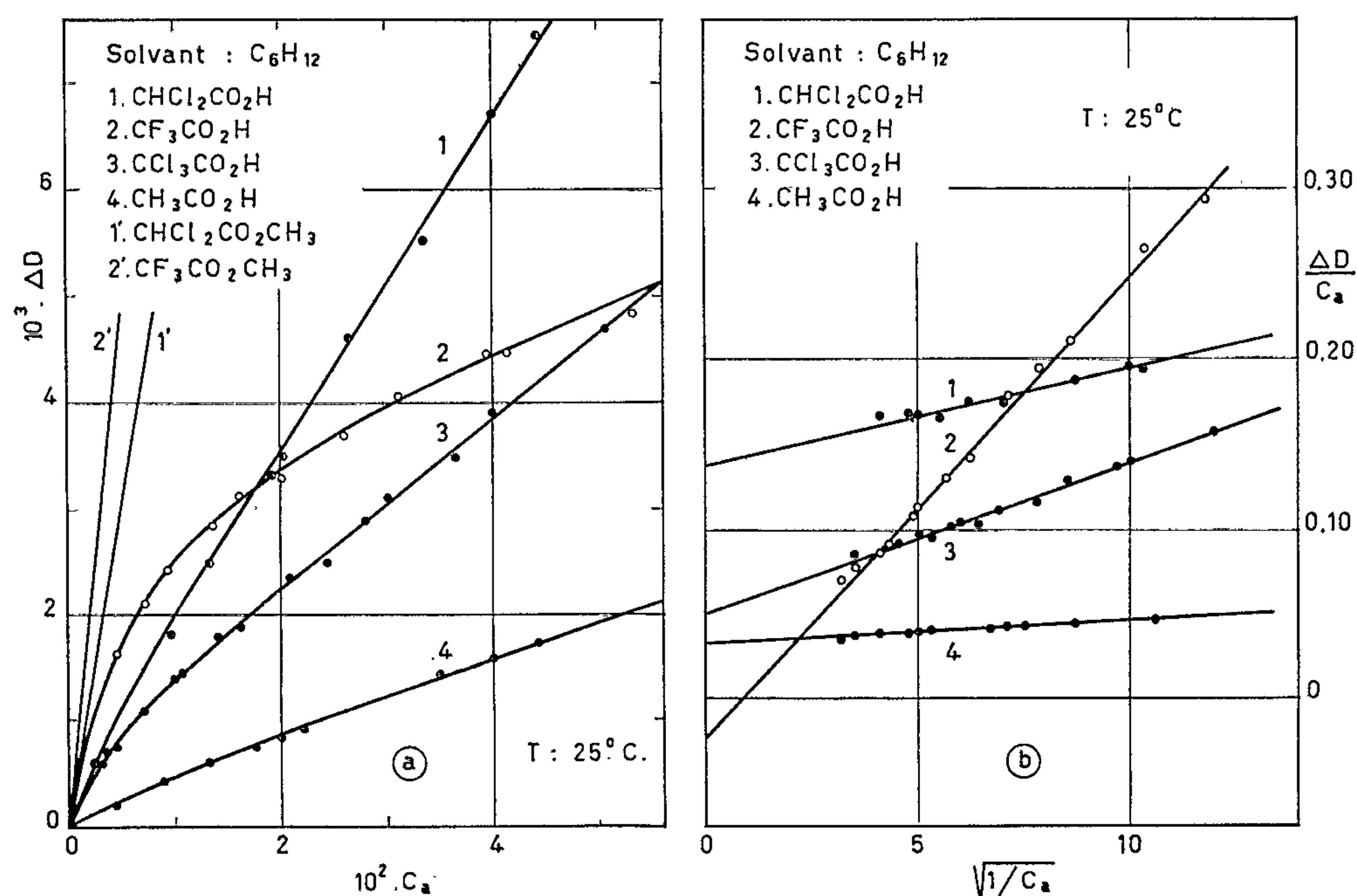
et à la concentration analytique en soluté par l'expression

(5) $$C_a = X_m + 2X_d.$$

Dans ces conditions, la courbe représentant l'accroissement de la constante diélectrique de la solution par rapport à celle du solvant ($\Delta D = D - D_s$) en fonction de C_a ne peut plus être une droite (*fig.* 1 *a*).

Compte tenu de l'expression (5), l'équation (3) peut s'écrire sous la forme suivante, après réarrangements :

(6) $$\frac{D - D_s}{C_a} = (D'_m - D_s)\,\mathcal{V}_a + 2\mathcal{V}_a (D'_d - D'_m)\,\frac{X_d}{C_a}.$$



Or, à partir des formules (4) et (5), il est possible d'exprimer la valeur du rapport de la concentration en dimère à la concentration analytique en acide en fonction de la constante d'équilibre et de cette même concentration analytique, soit

(7) $$\frac{X_d}{C_a} = 0{,}5 + \frac{1}{8KC_a} - 0{,}5\sqrt{\frac{1}{2K}}\sqrt{\frac{1}{C_a} + \frac{1}{8KC_a^2}}.$$

En portant cette expression dans (6) on obtient après réarrangements :

(8) $$\frac{D - D_s}{C_a} + \frac{\mathcal{V}_a (D'_m - D'_d)}{4KC_a} = (D'_d - D_s)\,\mathcal{V}_a + \mathcal{V}_a (D'_m - D'_d)\sqrt{\frac{1}{2K}}\sqrt{\frac{1}{C_a} + \frac{1}{8KC_a^2}}.$$

Pour des concentrations en acide supérieures à 5.10^{-3} mol. l^{-1} et des constantes de dimérisation de l'ordre de 500 et plus, les termes contenant au dénominateur le produit de la constante de dimérisation par la concen-

tration analytique en acide (KC_a) peuvent être négligés en première approximation. L'équation (8) s'écrit alors sous une forme plus simple :

$$\frac{D - D_s}{C_a} = (D'_d - D_s)\,\mathcal{V}_a + \mathcal{V}_a (D'_m - D'_d)\sqrt{\frac{1}{2K}}\sqrt{\frac{1}{C_a}}. \tag{9}$$

Cette relation prévoit, dans les hypothèses considérées, une variation linéaire du rapport figurant dans le premier membre en fonction de la racine carrée de l'inverse de la concentration analytique en acide. Dans la figure 1 *b*, on constate une vérification satisfaisante de la relation (9), particulièrement significative pour l'acide trifluoracétique.

La valeur de l'ordonnée à l'origine de chacune des droites permet de déterminer, de manière non ambiguë, la constante diélectrique D'_d manifestée par le dimère dans le solvant considéré. Connaissant cette valeur, la pente de la droite demeure fonction de la constante diélectrique D'_m du monomère et de la constante de dimérisation K. Afin d'atteindre D'_m, on peut, en première approximation, identifier le moment dipolaire présenté par la molécule d'acide monomère avec celui de l'ester méthylique correspondant, lequel est facilement accessible puisque les esters présentent un comportement régulier dans les hydrocarbures (*fig.* 1 *a*). Les calculs menés sur cette base, à l'aide de formules appropriées [2], conduisent à des valeurs de D'_m qui figurent dans la seconde colonne du tableau II.

TABLEAU I.

$D_s = 2{,}015$, $T = 25°C$.

Acide trichloracétique. $D'_m = 8{,}20$, $D'_d = 2{,}47$, $\mathcal{V}_a = 0{,}098$.					*Acide trifluoracétique.* $D'_m = 12{,}42$, $D'_d = 1{,}62$, $\mathcal{V}_a = 0{,}076$.				
$10^2 C_a$.	$10^3 \Delta D$.	$10^2 X_d$.	$10^2 X_m$.	K.	$10^2 C_a$.	$10^3 \Delta D$.	$10^2 X_d$.	$10^2 X_m$.	K.
0,42	0,75	0,160	0,100	1600	0,45	1,63	0,117	0,216	250
0,70	1,10	0,280	0,140	1430	0,93	2,45	0,298	0,334	270
1,06	1,45	0,443	0,174	1470	1,36	2,86	0,480	0,400	300
1,40	1,80	0,597	0,206	1400	1,61	3,13	0,584	0,442	300
1,62	1,90	0,705	0,210	1600	2,61	3,70	1,031	0,548	340
2,09	2,35	0,922	0,246	1520	3,11	4,06	1,249	0,612	330
2,43	2,50	1,090	0,250	1740	3,94	4,46	1,626	0,688	340
2,79	2,90	1,248	0,294	1450	4,14	4,48	1,716	0,708	340
3,64	3,50	1,652	0,336	1460	5,31	4,85	2,260	0,790	360
5,06	4,70	2,315	0,430	1250	6,00	5,40	2,565	0,870	340
	K_{moyen}			1500		K_{moyen}			320

TABLEAU II.

Acide.	D'_m.	D'_d.	K_{moyen}.
CF_3CO_2H	12,42	1,62	320
CCl_3CO_2H	8,20	2,47	1 500
$CHCl_2CO_2H$	9,28	3,67	3 000
CH_3CO_2H	7,50	2,59	21 000

Il est désormais possible d'atteindre, à partir des pentes observées, la valeur approchée de la constante de dimérisation. Afin d'affirmer cette dernière, on peut traiter les résultats expérimentaux par la formule générale (8) en prenant pour K la valeur approchée déterminée précédemment. Pour de fortes constantes de dimérisation ($K \geqq 1000$) un seul essai de ce genre suffit pour obtenir des valeurs stables de D'_d et K.

Toutefois, un contrôle supplémentaire de l'analyse graphique réside dans le calcul, point par point, de la constante d'équilibre; celui-ci est effectué à l'aide de la formule, tirée de l'expression (6), explicitant la concentration en dimère X_d :

$$X_d = \frac{(D'_m - D_s)\, C_a \mathcal{V}_a - (D - D_s)}{2 \mathcal{V}_a (D'_m - D'_d)}. \qquad (10)$$

Les valeurs D'_d adoptées, qui figurent dans la troisième colonne du tableau II, sont celles issues de la méthode itérative dont le principe vient d'être exposé. Les détails du calcul sont reportés pour les acides trichloracétique et trifluoracétique dans le tableau I. La dernière colonne du tableau II donne pour les quatre acides envisagés la valeur moyenne de la constante de dimérisation calculée. On peut noter, lorsque la comparaison est possible, que ces valeurs s'accordent de manière satisfaisante avec celles obtenues par divers auteurs à l'aide de méthodes différentes [(3), (4), (5)]. De plus, on retrouve le fait que dans la série des acides haloacétiques la dimérisation diminue lorsque l'acidité augmente.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
(2) D. Decroocq, Résultats à publier.
(3) J. T. Harris et M. E. Hobbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1419.
(4) H. E. Pohl, M. E. Hobbs et P. M. Gross, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 408.
(5) E. Constant, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1962.

(*Laboratoire de Chimie physique III,*
Laboratoire de Cinétique chimique,
96, *rue de Namur, Louvain, Belgique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du processus anodique sur électrode de graphite dans les chlorures des métaux alcalins fondus.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Fondanaiche** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

Les courbes de polarisation (densité de courant-potentiel) montrent que la décharge des ions Cl^- se fait sans surtension d'activation appréciable et qu'il existe pour des densités de courant relativement élevées une dépolarisation importante. Celle-ci est due au fait que le graphite n'est pas saturé en chlore. Une relation analogue à celle de Langmuir peut être vérifiée et le courant résiduel résulterait d'un simple équilibre d'adsorption-désorption.

L'absence de surtension d'activation appréciable lors de la décharge des ions chlore a déjà été observée dans différents halogénures fondus sur des électrodes de carbone et de graphite [(1) à (4)]. Aucune étude systématique n'a encore été publiée sur la cinétique du processus anodique dans les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux. Nous n'exposerons ici que les résultats obtenus sur une électrode de graphite (baguette de charbon spectral Ringsdorff, qualité R. W. III) avec le chlorure de sodium et avec l'eutectique NaCl-KCl (mélange équimoléculaire).

Les courbes densité de courant-potentiel font apparaître deux régimes bien distincts [*fig.* 1 et 2 : les courbes ont été corrigées de la chute ohmique; les potentiels de l'électrode de graphite ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence de Rey et Danner (5)].

L'extrapolation à densité de courant nulle de la partie linéaire des courbes de polarisation fait apparaître le potentiel normal E^0 du couple Cl^-/Cl^2 (on retrouve ce potentiel en maintenant une pression d'une atmosphère de chlore au-dessus de l'électrode de graphite). En d'autres termes, la surtension d'activation est négligeable au cours de la décharge des ions Cl^-. Sur les figures 1, 2 et 3, les potentiels ont été ramenés à E^0.

Sur la partie curviligne des courbes de polarisation il se produit une dépolarisation qui peut avoir lieu pour des densités de courant relativement élevées. Elle est attribuée par Piontelli (1) et Murgulescu [(2), (3)] à un apport insuffisant de chlore par électrolyse pour saturer le graphite, par Smirnov (6) principalement à une chloruration des impuretés du graphite.

Précisons tout d'abord que ce courant résiduel n'a pas une origine « faradaïque » : le niveau des impuretés dans le sel fondu a été soigneusement abaissé avant le tracé des courbes de polarisation; nous avons constaté qu'un graphite moins pur ne donne pas forcément lieu à une dépolarisation plus importante. De même, la décharge des ions au-dessous du potentiel de décomposition du sel du fait de la distribution de leur énergie suivant la loi de Maxwell-Boltzmann ne peut rendre compte qu'en

partie de la dépolarisation observée. En effet, celle-ci est principalement due au fait que le graphite n'est pas saturé en chlore : nous avons observé qu'elle diminue lorsque la pression partielle du chlore au-dessus du graphite augmente.

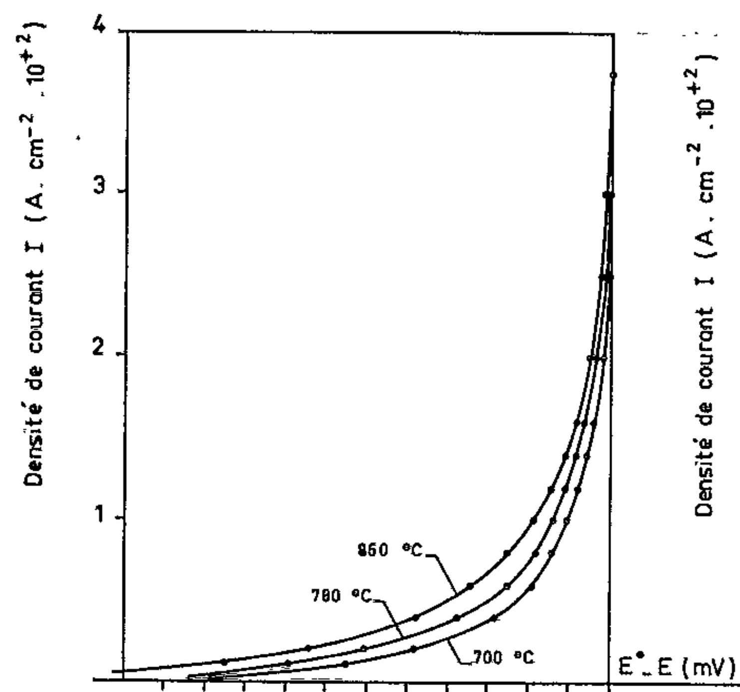


Fig. 1.

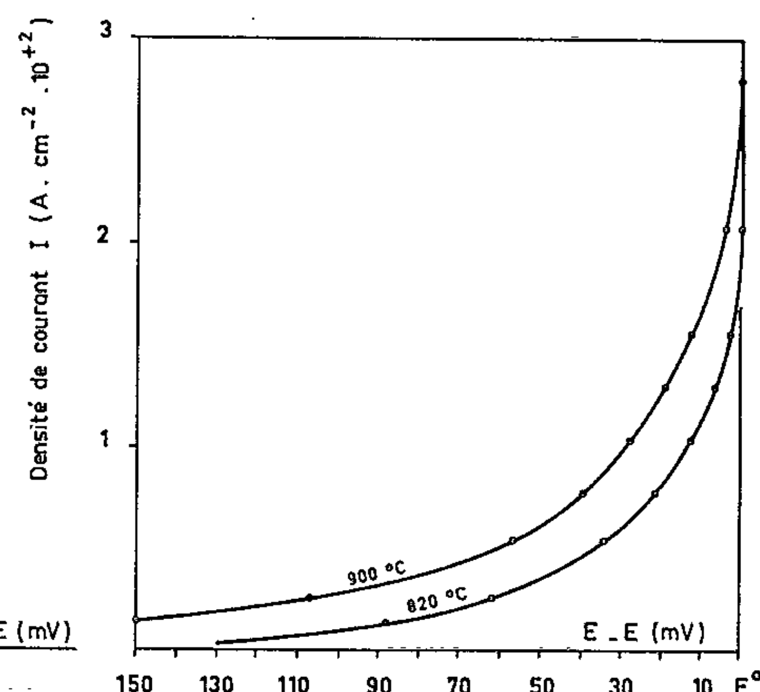


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes densité de courant-potentiel dans l'eutectique NaCl-KCl.

Fig. 2. — Courbes densité de courant-potentiel dans NaCl.

Ainsi, au cours du courant résiduel, l'activité (Cl) du chlore dans le graphite est inférieure à l'unité et l'on peut supposer qu'à chaque instant, la décharge se fait sans surtension d'activation; nous pouvons alors écrire le potentiel de l'électrode de graphite sous la forme

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \operatorname{Log}(\mathrm{Cl}), \qquad (1)$$

(l'activité des ions chlore dans le sel fondu est constante). Il se produit un équilibre entre l'apport des ions chlore sur l'électrode par électrolyse et l'élimination du chlore hors de l'électrode (la partie curviligne de la courbe de polarisation correspond à des équilibres stationnaires). Les deux processus ont des cinétiques égales quelle que soit la densité de courant.

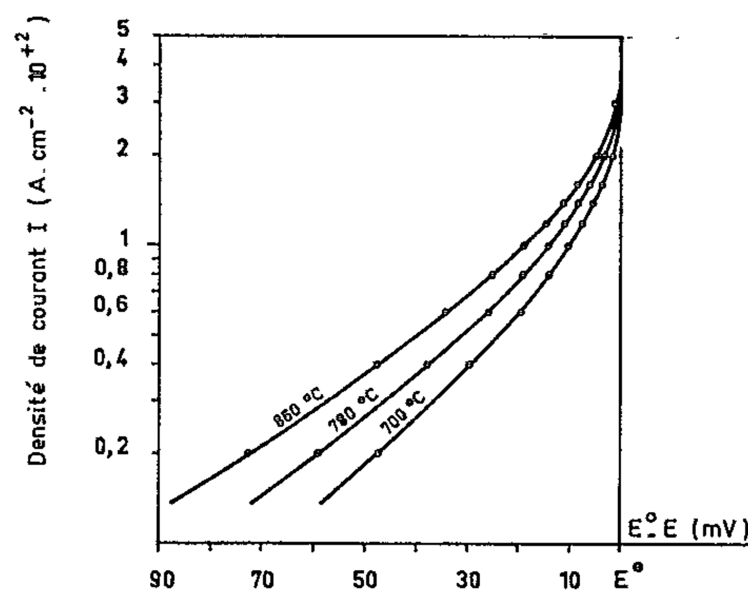


Fig. 3. — Courbes Log I (E⁰ — E) dans l'eutectique NaCl-KCl.

On peut envisager un équilibre entre l'apport par électrolyse et la réaction de recombinaison des atomes de chlore. La relation entre le potentiel de l'électrode E et la densité de courant I s'écrirait alors

$$E = \text{Cte} + \frac{RT}{2F} \text{Log}\, I \tag{2}$$

nous n'avons jamais vérifié une relation linéaire entre E et log I (*fig.* 3).

Par opposition à cet équilibre qui fait intervenir une réaction chimique, on peut envisager un équilibre d'adsorption-désorption, ce qui revient à vérifier la relation de Langmuir; celle-ci traduit en effet l'équilibre statistique entre la fixation d'un gaz par la surface non recouverte d'un solide et le départ du gaz de la surface non recouverte du solide. L'établissement de cette formule introduit la pression du gaz pour traduire le nombre de chocs des molécules du gaz sur la surface du solide, ce qui serait représenté ici par la densité de courant I. La quantité de gaz adsorbé par unité de poids d'adsorbant serait égale ici à (Cl) qu'on peut calculer en fonction de $E^0 - E$ par la relation (1)

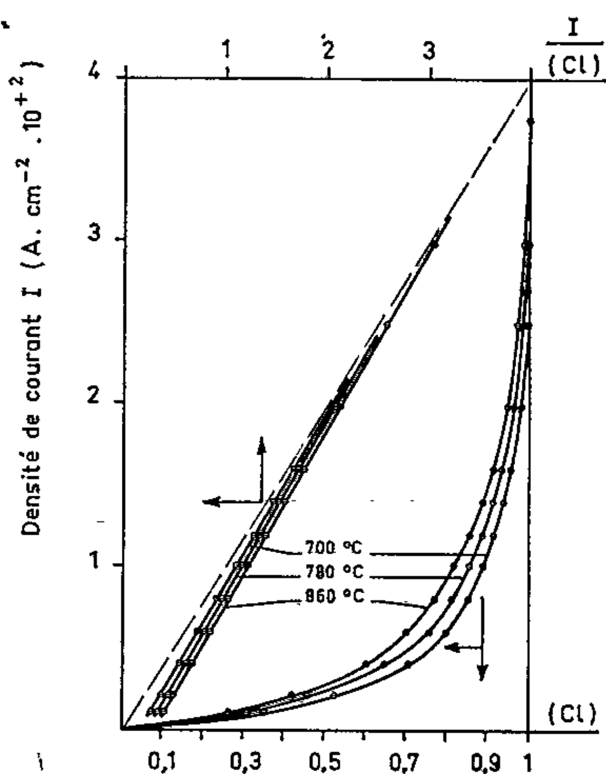


Fig. 4.

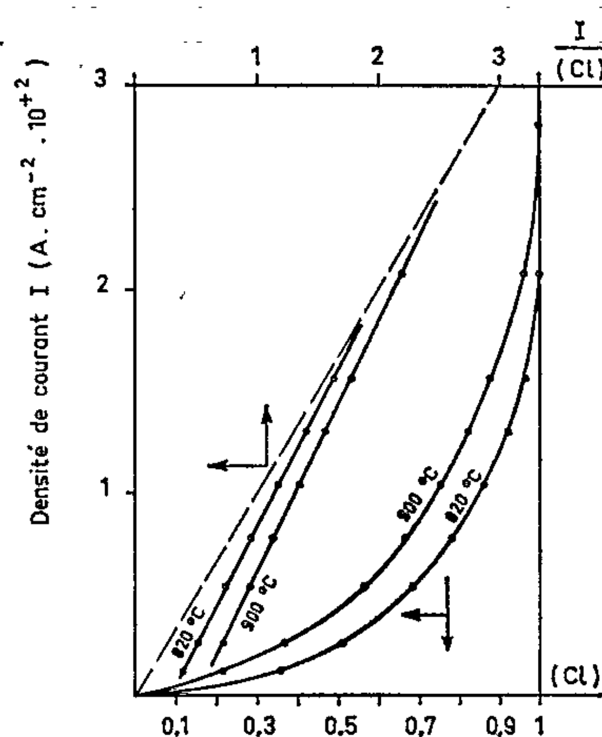


Fig. 5.

Fig. 4. — Vérification de la relation (Cl) = AI/(1 + BI) dans l'eutectique NaCl-KCl.

Fig. 5. — Vérification de la relation (Cl) = AI/(1 + BI) dans NaCl.

La relation de Langmuir s'écrirait ainsi

$$(\text{Cl}) = \frac{AI}{1 + BI}, \tag{3}$$

les deux constantes A et B sont différentes car la surface du graphite n'est pas entièrement recouverte lorsque son potentiel devient égal au potentiel normal du couple Cl^-/Cl^2. En outre, la quantité de chlore adsorbé n'est connue que par rapport à la quantité de chlore adsorbé à la saturation où l'on a (Cl) = 1 quel que soit I.

On peut vérifier la relation (3) en portant I/Cl en fonction de I. Les figures 4 et 5 montrent que cette linéarité est bien vérifiée.

Le courant résiduel résulterait donc d'un simple équilibre d'adsorption-désorption. Ceci ne permet pas de préciser le mécanisme de la décharge des ions chlore et en particulier de savoir si la réaction de décharge a lieu à l'intérieur ou à l'extérieur du graphite; l'établissement de la relation (3) n'exige pas que les particules qui donnent lieu à l'équilibre d'adsorption-désorption soient de même nature.

La présence de chlore adsorbé n'élimine pas celle de chlore occlus dans les pores du graphite, ce chlore étant évidemment en équilibre avec le chlore adsorbé (que seul la relation de Nernst nous permet d'atteindre) et avec le chlore dissous dans l'électrolyte (la solubilité du chlore dans les halogénures des métaux alcalins est très faible : de l'ordre de quelques dizaines de 10^{-6}).

Précisons enfin que lorsqu'il reste des traces d'humidité ou d'acide chlorhydrique dans le sel fondu, le courant résiduel est beaucoup plus grand (on observe une vague anodique); la relation linéaire entre I/Cl et I n'est plus vérifiée. Il convient donc d'éliminer soigneusement l'humidité par un barbotage d'acide chlorhydrique sec et ensuite l'acide chlorhydrique dissous par un barbotage d'argon exempt de traces d'humidité et d'oxygène.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) R. PIONTELLI, G. STERNHEIM et F. FUMAGALLI, *La Ricerca Scientifica*, 28, n° 1, 1958, p. 160-172.

(2) I. G. MURGULESCU, S. STERNBERG, L. MEDINTEV et C. MUSTETEA, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 65-75.

(3) I. G. MURGULESCU, S. STERNBERG et L. MEDINTEV, *Electrochimica Acta*, 9, 1964, p. 219-229.

(4) J.-C. FONDANAICHE et T. KIKINDAI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 285.

(5) G. DANNER et M. REY, *Electrochimica Acta*, 4, 1961, p. 274-287.

(6) M. V. SMIRNOV, S. F. PAL'GUEV et L. E. IVANOSKI, *Zh. Fiz. Khim.*, 29, 1955, p. 772.

(*Département de Chimie, C. E. A., Fontenay-aux-Roses*
et *Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures, 1, *rue Montgolfier, Paris*, 3e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Volumes critiques et dimensions moléculaires.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet** et Mlle **Jeanine Berthon**, présentée par M. Georges Champetier.

La relation $V_c = 2D^2dN$ qui relie le volume critique des corps dont les formules sont du type plan : (OA_2) ou tétraédrique : (OA_4), à deux des dimensions moléculaires, paraît applicable à des composés dont les molécules ont des structures plus compliquées.

1. *Carbures saturés linéaires.* — Lorsque, dans une série homologue, le nombre de groupements (CH_2) croît, la densité critique varie de façon régulière et tend assez rapidement vers une limite qui paraît voisine de 0,235-0,240. Quand il s'agit des carbures saturés, déjà, pour le pentane, cette limite est pratiquement atteinte et les carbures en C_6, C_7, C_8, ont la même densité critique : $d_c = 0,234$. A cette densité correspond un volume critique du groupement (CH_2) :

$$V_0 = \frac{14,027}{0,234} = 59,9 \text{ cm}^3$$

Si l'on décompose la molécule en groupements (CH_2), et qu'on applique la relation rappelée plus haut où, comme il l'a été dit dans une Note précédente, D est la dimension perpendiculaire au plan de symétrie équidistant des atomes A et où d est la dimension prise suivant l'axe de la molécule, on a

$$C-H = 1,09 \text{ Å}; \quad C-C = 1,54 \text{ Å}; \quad R_H = 1,33 \text{ Å};$$
$$D = 2(1,09 \sin 54°,44 + 1,33) \text{ Å} = 4,44 \text{ Å};$$
$$d = 2(1,54 \sin 54°,44) \text{ Å} = 2,52 \text{ Å};$$
$$V_c = 2D^2dN = 59,9 \text{ cm}^3.$$

Signalons qu'on obtient un résultat très voisin du précédent en considérant, comme « maille élémentaire », non un prisme à base carrée, mais un cylindre de rayon $R = PP'$ (*fig.* 1) et de hauteur $d = (C_n - C_{n+2})$ ($R = 2,40$ Å ; $d = 2,52$ Å). L'assemblage compact, de tels cylindres, donne un volume molaire

$$v = 2\sqrt{3}\, R^2 d N\ 30,05 \text{ cm}^3.$$

Si, comme précédemment, on pose

$$V_c = 2v, \qquad V_c = 60,1 \text{ cm}^3$$

2. *Benzène et dérivés monohalogénés.* — La molécule C_6H_5X, où X est un halogène, est constituée par cinq groupements (CH) et un groupement (CX). Ici, le plan de symétrie de la molécule, équidistant des atomes A, est celui qui, perpendiculaire au plan de la figure, passe par OX. La dimension D, qui lui est perpendiculaire, est limitée par OZ et OZ′ puisque le groupement (CX) n'est que l'un des éléments constitutifs de

la molécule. La dimension d, perpendiculaire au plan D^2, est dirigée suivant l'axe OX.

Posons OP=R. Dans ces conditions, $D = 2R/\sqrt{3}$ et la relation $V_c = 2DdN$ devient

$$V_c = \left(\frac{2R}{\sqrt{3}}\right)^2 \frac{R}{2} 2N = \frac{4}{3} R^3 N \quad (^1).$$

Dans la chlorobenzène, la distance C—Cl observée est égale à 1,69 Å;

$$(O-C) = 1,40\text{ Å}; \qquad R_{Cl} = 1,80\text{ Å};$$
$$R = (O-C) + (C-Cl) + R_{Cl} = 4,89\text{ Å};$$
$$V_c = 93,95\text{ cm}^3.$$

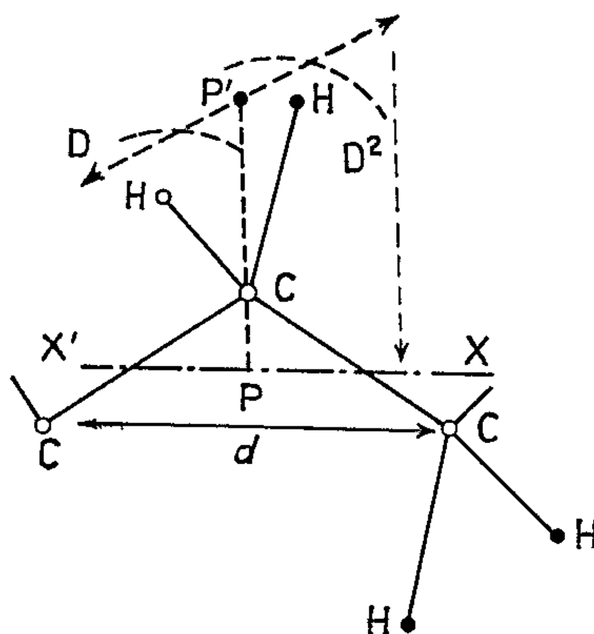


Fig. 1.

Le volume critique du benzène étant 256,5 cm³, celui qui correspond aux cinq groupements C—H est

$$V'_c = \frac{256,5 \times 5}{6} = 213,75\text{ cm}^3.$$

Le volume critique calculé du chlorobenzène est alors

$$V_c + V'_c = 213,75 + 93,95 = 307,7\text{ cm}^3.$$

La valeur expérimentale est 308,3 ± 2 cm³.

Si l'on admet avec Pauling que le rayon de Van der Waals, du moins celui des atomes lourds, est très sensiblement égal au rayon ionique, ou encore au rayon covalent augmenté de 0,75-0,80 Å et, si l'on applique la méthode précédente au calcul des volumes critiques des dérivés monohalogénés du benzène, on obtient les valeurs suivantes :

				V_c (cm³).	
Corps	C—X (Å) (*)	Rx (Å).	R (Å).	Calculé.	Expérimental.
C_6H_5F	1,39	1,35-40	4,14-19	270-273	271,5 ± 2
C_6H_5Cl	1,69	1,75-81	4,84-90	305-308	308,3 ± 2
C_6H_5Br	1,83	1,89-94	5,12-17	322-325	323,6 ± 2
C_6H_5I	2,02	2,08-13	5,50-55	348-351	350,9 ± 2

(*) La distance C—X est inférieure à la somme des rayons covalents. La mésométrie explique cette contraction.

Connaissant le volume critique du benzène on peut alors, en appliquant la règle précédente, calculer R et en déduire le rayon de Van der Waals de l'atome d'hydrogène dans ce cas particulier. On trouve ainsi $R = 3{,}76\text{-}3{,}77$ Å, c'est-à-dire $R_H = 1{,}27\text{-}1{,}28$ Å. Comme on pouvait s'y attendre, c'est une valeur pratiquement égale à celle que prend le rayon de Van der Waals de l'atome d'hydrogène, dans le cas où la liaison du carbone avec l'atome de carbone voisin, est éthylénique.

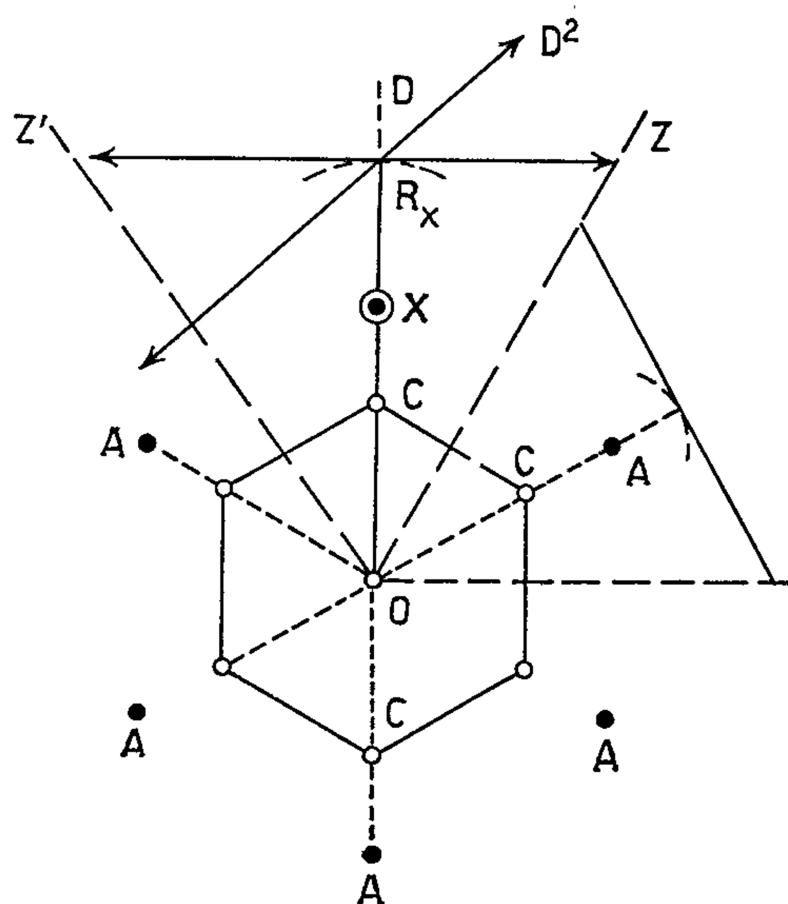


Fig. 2.

La règle que nous venons d'appliquer paraît être vérifiée dans de nombreux cas où les molécules planes, ayant toujours deux plans de symétrie, sont d'un type différent de ceux que nous avons étudiés précédemment.

Exemples. — Dans les molécules SO_2 et SO_3, D a la même valeur puisque, dans les deux cas, (S—O) = 1,43 Å et $\widehat{SOS} \simeq 120°$. Le calcul conduit donc à un même volume critique $V_c = 124\text{-}126$ cm³. Effectivement, les valeurs expérimentales sont, 124 ± 2 pour SO_2 et 125 ± 2 cm³ pour SO_3.

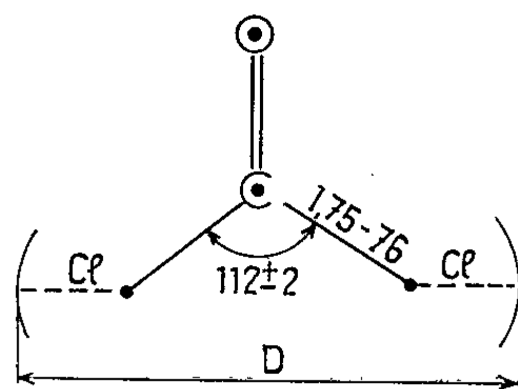


Fig. 3.

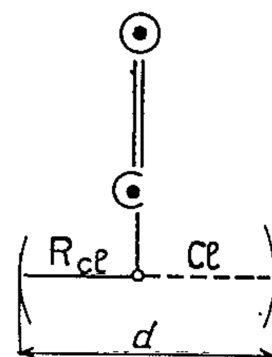


Fig. 3 *bis*.

Pour $COCl_2$, dont la molécule plane est représentée par les figures 3 et 3 *bis*,

$$D = 6{,}50 - 6{,}54\,\text{Å}, \qquad d = 3{,}62\,\text{Å}.$$

Le volume critique calculé est $V_c = 2\,D^2dN = 185\text{-}188\ \text{cm}^3$.
La valeur expérimentale est $189 \pm 2\ \text{cm}^3$.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) Le groupement C—X n'étant pas indépendant; le volume de la « maille élémentaire » est $D^2\,d/2$ et non D^2d.

(*Laboratoire de Physique, C. S. U.,*
rue de Genève, Limoges, Haute-Vienne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évaluation de l'empêchement stérique par mesure de la conductivité spécifique dans le cas des alcoylphénols.*

Note (*) de MM. **Robert Perrin** et **Norbert Brondel**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette étude nous avons déterminé et comparé les conductivités spécifiques de 20 phénols plus ou moins encombrés. Nous mettons ainsi en évidence le fait que plus la fonction phénol est masquée par des groupements hydrocarbonés, plus la conductivité spécifique mesurée est faible.

Nous avions indiqué dans deux précédentes publications [(1), (2)], la possibilité de préciser, pour un phénol donné, l'empêchement stérique par mesure de sa conductivité spécifique. La détermination avec un appareillage déjà décrit (1) des conductivités d'un grand nombre d'alcoylphénols et leur comparaison généralise cette remarque.

Les phénols utilisés ont été purifiés par zone fondue et par distillation à la pression atmosphérique et sous vide. Certaines de ces substances, marquées d'un astérisque dans le tableau suivant, ont fait l'objet d'études détaillées concernant leur purification. Les conductivités variant linéairement avec la température, pour la plupart des phénols étudiés, nous avons pu extrapoler à 50°C les valeurs trouvées pour les phénols fondant au-dessus de cette température.

Conductivités spécifiques d'alcoylphénols.

Phénols.	Conductivités spécifiques $\times 10^{11}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) mesurées ou extrapolées à 50°C.	mesurées	à t°C.
Phénol	2 680	2 680	50°C
Orthocrésol	43	43	50
Métacrésol	634	634	50
Paracrésol	602	602	50
Diméthyl-2.3 phénol	39	108	80
Diméthyl-2.4 phénol	80	80	50
Diméthyl-2.5 phénol	50	175	80
Diméthyl-2.6 phénol	10	10	50
Diméthyl-3.4 phénol	140	150	70
Diméthyl-3.5 phénol	600	690	70
Isopropyl-2 phénol *	3,6	3,6	50
Isopropyl-4 phénol	1 210	1 640	80
Méthyl-3 isopropyl-2 phénol *	2,3	5,6	80
Méthyl-3 isopropyl-4 phénol *	276	285	120
Méthyl-3 isopropyl-5 phénol *	105	105	50
Méthyl-3 isopropyl-6 phénol *	1,6	1,6	50
Diisopropyl-2.6 phénol	0,25	0,25	50
Tertiobutyl-2 phénol	2,8	2,8	50
Tertiobutyl-4 phénol	382	450	150
Ditertiobutyl-2.6 phénol	0,09	0,09	50

Les résultats obtenus permettent de faire les remarques suivantes. En premier lieu, les conductivités de deux isomères, l'un substitué en ortho, l'autre en para, sont extrêmement différentes; le rapport de la conductivité d'un paraalcoylphénol à celle de son isomère substitué en ortho est égal à 14 dans le cas des crésols, à 336 dans le cas des isopropylphénols et à 136 pour les tertiobutylphénols. On note aussi une importante diminution de la conductivité spécifique lorsqu'on passe du diméthyl-2.6 phénol (10) au diisopropyl-2.6 phénol (0,25) et au ditertiobutyl-2.6 phénol (0,09). Ces deux remarques et les résultats obtenus avec les six xylénols et les quatre thymols montrent que la conductivité spécifique d'un alcoylphénol dépend beaucoup de la position et de l'importance stérique des groupements hydrocarbonés placés sur le noyau phénolique. Par mesure de la conductivité spécifique on évalue donc l'encombrement stérique de la fonction phénol.

Bien que nous ayons réalisé nos dernières distillations sous vide et évité tout chauffage excessif de nos produits, il est possible que nous n'ayons pas obtenu leurs conductivités spécifiques limites du fait de l'emploi de verre « pyrex »; celui-ci cède en effet des impuretés alcalines qui peuvent rendre nos substances plus conductrices. Même dans ce cas, les mesures effectuées déterminent la facilité qu'ont certains réactifs à approcher l'OH phénolique. Elles constituent donc bien une mesure de l'empêchement stérique.

L'utilisation d'un ensemble de distillation et d'une cellule de mesure en silice doit conduire aux conductivités spécifiques limites et permettre d'apprécier ainsi l'état d'ionisation spontané d'un phénol et les modifications apportées par la présence de divers substituants.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 333.

(2) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2173.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon, 7e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Relation entre la vitesse angulaire d'une électrode à disque et la densité du courant limite de diffusion en régime laminaire dans les solutions concentrées.* Note (*) de MM. **Michel Daguenet** et **Daniel Schuhmann**, présentée par M. René Lucas.

Les auteurs tiennent compte de la variation avec la concentration dans la couche limite de diffusion, de la densité, de la viscosité et du coefficient de diffusion. Ils montrent qu'en régime laminaire la densité du courant limite de diffusion reste proportionnelle à la racine carrée de la vitesse angulaire de rotation de l'électrode à disque.

Dans un mélange de deux constituants, la distribution de concentration est donnée, en absence de migration, par l'équation dite de la diffusion convective : $\rho[(\partial c/\partial t) + v \text{ grad } c] = -\text{div J}$, où t est le temps, v la vitesse du fluide, ρ sa densité, c la concentration de la solution définie comme le rapport de la masse d'un constituant à la masse totale du liquide contenu dans un élément de volume donné, J le flux de diffusion. Ce dernier est égal à : $-\rho \text{D}[\text{grad } c + (k_\text{T}/\text{T}) \text{ grad T} + (k_p/p) \text{ grad } p]$, où D est le coefficient de diffusion, T la température absolue, p la pression, k_T et k_p des coefficients qui dépendent du liquide. Si T est constant et $(k_p/p) \text{ grad } p$ petit devant le premier terme — ce qu'on peut supposer tant que la vitesse du liquide reste faible devant celle du son [1] — l'expression précédente se réduit à $-\rho \text{D grad} c$. L'équation de la diffusion convective devient alors :

$$\rho\left(\frac{\partial c}{\partial t} + v \text{ grad } c\right) = \text{div}(\rho \text{D grad } c). \tag{1}$$

Pour résoudre l'équation (1) qui permet de calculer c et J, il faut connaître la vitesse v qui s'obtient à partir de l'équation du mouvement. En régime laminaire, lorsque le fluide est isotrope, ces dernières s'écrivent, sous forme tensorielle dans un système d'axes cartésiens orthonormés, en négligeant les forces de pesanteur :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial x_k} = 0, \tag{2}$$

$$\rho\left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k}\right) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k}\left[\eta\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right) + \mu \delta_{ik} \frac{\partial v_l}{\partial x_l}\right] \tag{3}$$

où η est le premier coefficient de viscosité, μ le second, v_i la composante de la vitesse sur l'axe Ox_i, δ_{ik} le tenseur unité tel que $\delta_{ik} = 0$ si $i \neq k$ et $\delta_{ik} = 1$ si $i = k$.

En solutions suffisamment diluées, on admet que les grandeurs ρ, η et D restent constantes dans la couche limite de diffusion adjacente à la surface sur laquelle se déroule une réaction hétérogène. Les équations (1), (2), (3) se simplifient alors et l'on peut calculer dans plusieurs cas la distri-

bution de concentration et le flux J (2). En particulier, quand la surface est un disque tournant, le flux limite de diffusion sur celui-ci est proportionnel à la racine carrée de la vitesse angulaire du disque. Dans les solutions concentrées où ρ, η et D varient avec la concentration dans la couche limite de diffusion, le calcul n'est plus possible, mais si la surface est un disque tournant autour de son axe avec une vitesse angulaire ω, nous allons montrer qu'en régime laminaire et permanent, le flux limite de diffusion sur la surface reste proportionnel à $\omega^{1/2}$.

Soient $c_0 = 0$, ρ_0, η_0, et D_0 les valeurs de c, ρ, η et D sur la surface et c_∞ la valeur de c au sein de la solution; posons $R = \rho/\rho_0$; $N = \eta/\eta_0$; $\Delta = \rho_0 D/\eta_0$; introduisons les coordonnées cylindriques r, φ, z où Oz coïncide avec l'axe du disque et l'origine O avec son centre. Soient v_r, v_φ et v_z les composantes radiale, tangentielle et normale de la vitesse. Pour déterminer les cinq inconnues v_r, v_φ, v_z, p et c, il faut résoudre le système d'équations obtenu en exprimant (1) et (2) en fonction des nouvelles coordonnées en projetant (3) sur les nouveaux axes et en tenant compte des conditions aux limites :

$$(4)\qquad \begin{cases} v_r = v_z = 0, \quad v_\varphi = r\omega, \quad c = 0 \quad \text{pour } z = 0, \\ v_r \text{ et } v_\varphi \to 0, \quad c \to c_\infty \quad \text{pour } z \to \infty. \end{cases}$$

Nous supposons que le disque est assez large pour qu'on puisse négliger les effets de bord et chercher une solution du système fonction de la seule variable z. Introduisons la variable sans dimension $\xi = (\omega\rho_0/\eta_0)^{1/2} z$ et les fonctions sans dimension :

$$(5)\qquad F(\xi) = \frac{v_r}{r\omega}; \qquad G(\xi) = \frac{v_\varphi}{r\omega}; \qquad H(\xi) = v_z\left(\frac{\rho_0}{\eta_0\omega}\right)^{\frac{1}{2}}; \qquad C(\xi) = \frac{c}{c_\infty}.$$

Les conditions (4) deviennent :

$$(6)\qquad \begin{cases} F = H = 0, \quad G = 1, \quad C = 0 \quad \text{pour } \xi = 0, \\ F \text{ et } G \to 0, \quad C \to 1 \quad \text{pour } \xi \to \infty. \end{cases}$$

Les équations (1) et (2) et les projections de (3) sur les axes des r et des φ donnent, compte tenu de (5) :

$$(7)\qquad \begin{cases} RHC' = R\Delta C'' + \dfrac{d(R\Delta)}{dC} C'^2; \qquad 2F + H' + \dfrac{H}{R}\dfrac{dR}{dC} C' = 0; \\ F^2 - G^2 + HF' = \dfrac{1}{R}\left(F''N + F'\dfrac{dN}{dC}C'\right); \; 2FG + HG' = \dfrac{1}{R}\left(G''N + G'\dfrac{dN}{dC}C'\right). \end{cases}$$

On constate que le paramètre ω a disparu de toutes les équations, mais non le paramètre c_∞ qui est contenu implicitement dans les fonctions R, N et Δ. Les solutions en F, G, H et C du système sont seulement fonction

de ξ et c_∞. On a donc : $c = c_\infty f(\xi, c_\infty)$, d'où l'on déduit le flux limite de diffusion à la surface :

$$J_{z=0} = \left(-\rho D \frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} = - c_\infty D_0 \rho_0^{\frac{3}{2}} \eta_0^{-\frac{1}{2}} \omega^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{\xi=0}. \tag{8}$$

Supposons maintenant que le disque constitue une électrode et que la substance transportée soit impliquée dans une réaction électrochimique. Si cette substance est neutre, elle n'est pas transportée par migration; si elle est chargée mais s'il existe un électrolyte indifférent présent en assez grande concentration, le transfert par migration peut être négligé. Dans ces deux cas, le courant est le produit du flux de diffusion (8) par Fn où F est le faraday et n le nombre d'électrons échangés dans la réaction. Mais si la substance est chargée et s'il n'existe pas d'électrolyte indifférent, il faut tenir compte de la migration dans l'équation (1). Déterminons son influence dans le cas d'un électrolyte binaire. Soient c, n, D et c_2, n_2, D_2 respectivement, la concentration, la valence et le coefficient de diffusion des deux ions; soit I la densité de courant due au premier et supposons que celle due au second, I_2, soit nulle sur la surface. Si l'on admet que la solution est électriquement neutre, il vient : $cn = c_2 n_2$. L'équation (1) doit être remplacée par le système :

$$\left\{\begin{aligned} \rho \frac{\partial c}{\partial t} &= - \operatorname{div}\left(\rho c v - \rho D \operatorname{grad} c + \frac{D n \rho F E c}{RT}\right), \\ \rho \frac{\partial c_2}{\partial t} &= - \operatorname{div}\left(\rho c_2 v - \rho D_2 \operatorname{grad} c_2 - \frac{D_2 n_2 F E c_2}{RT}\right). \end{aligned}\right. \tag{9}$$

Si l'on pose :

$$\frac{FEC}{RT} = K(\xi) \left(\frac{\omega \rho_0}{\eta_0}\right)^{\frac{1}{2}}; \qquad \Delta_2 = \frac{\rho_0 D_2}{\eta_0}, \tag{10}$$

on peut remplacer la première des équations (7) par le système :

$$\left\{\begin{aligned} & RHC' - R\Delta C'' - C'^2 \frac{d(\Delta R)}{dC} + n R \Delta K' + n K \frac{d(\Delta R)}{dC} C' = 0, \\ & RHC' - R\Delta_2 C'' - C'^2 \frac{d(\Delta_2 R)}{dC} - n_2 R \Delta_2 K' - n_2 K \frac{d(\Delta_2 R)}{dC} C' = 0. \end{aligned}\right. \tag{11}$$

en tenant compte de l'équation aux limites : $n_2 K(O) + C'(O) = 0$.

Comme précédemment, ω n'apparaît pas dans les équations donnant la distribution de concentration. En conséquence, la densité du courant limite de diffusion qui est égale au produit par $Fn[1 + (n/n_2)]$ du flux donné par (8) est comme ce dernier proportionnelle à $\omega^{1/2}$ mais non en général à c_∞ puisque le terme $(\partial f/\partial \xi)_{\xi=0}$ dépend de ce paramètre.

Lorsque la concentration sur la surface est la concentration à saturation c_s, telle que $c_s > c_\infty$, on se ramène aux mêmes calculs si l'on pose $C = (c_s - c)/(c_s - c_\infty)$ et les conclusions précédentes restent valables. Il en est de même lorsque les variations de ρ, η, et D ne sont pas dues à celles de la concentration de l'espèce qui diffuse; en effet, on peut alors

conserver les équations (7) et (11) à condition d'y remplacer $(d/d\text{C})\text{C}'$ par $d/d\xi$.

Cette proportionnalité entre le courant limite de diffusion et $\omega^{1/2}$ est conforme aux résultats expérimentaux obtenus sur la dissolution anodique de l'aluminium et du nickel dans des solutions concentrées [([3]), ([4])].

(*) Séance du 8 février 1965.

([1]) L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ, *Fluid Mechanics*, Pergamon Press, Londres 1959 (Trad. anglaise).

([2]) V. G. LEVICH, *Physicochemical Hydrodynamic*, Prentice Hall, New York, 1962 (Trad. anglaise).

([3]) I. EPELBOIN, M. KEDDAM, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 137.

([4]) M. DAGUENET, I. EPELBOIN et M. FROMENT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3694.

(*Laboratoire de Physique des liquides et d'Électrochimie,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Calcul du courant d'échange à l'équilibre de la réaction de décharge de l'hydrogène.* Note (*) de M. **Jean Amosse** et Mme **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'hypothèse d'établissement du courant d'échange entre les protons de la solution et les atomes d'hydrogène dissous dans le métal, développée à l'aide de la théorie de la dissolution de l'hydrogène dans les métaux, conduit à une expression de i_0 vérifiée de façon satisfaisante par la plupart des métaux pour lesquels on connaît l'enthalpie de dissolution de l'hydrogène.

Certains auteurs [1] ont cherché à relier le courant d'échange à l'équilibre de la réaction $H^+ + e^- \rightleftharpoons H$ à des paramètres caractéristiques du métal de l'électrode, tel que le travail d'extraction électronique ou l'énergie d'adsorption de l'hydrogène. Nous proposons un calcul de ce courant d'échange mettant en jeu l'hypothèse de la pénétration de l'hydrogène dans le métal de l'électrode. Cette hypothèse est à l'origine de l'interprétation que nous avons donnée antérieurement [2] de la variation de la cinétique de décharge de l'hydrogène en fonction du temps.

Nous supposons que l'échange se produit entre les ions H^+ présents dans la solution d'une part, et d'autre part les atomes d'hydrogène, partiellement ionisés, dissous dans la couche du métal de l'électrode contiguë à l'électrolyte. Pour une solution électrolytique donnée, le courant d'échange doit donc dépendre de la quantité d'hydrogène occlus dans l'électrode. Et, pour un métal donné, il faut s'attendre à ce que le courant d'échange augmente quand le pH de l'électrolyte diminue; c'est bien ce qu'on observe expérimentalement [3], tout au moins pour les solutions acides peu concentrées.

Mais si la concentration en acide continue à croître au-delà de la normalité, on constate que le courant d'échange décroît : l'anion de l'acide s'adsorbe à la surface de l'électrode et diminue la surface utile de celle-ci. En milieu alcalin, le courant d'échange croît quand la concentration en soude augmente. Il est probable que dans ce milieu les ions du métal alcalin prennent part eux aussi à l'échange, selon le même mécanisme que les ions H^+; en effet plusieurs auteurs ont mis en évidence la pénétration de sodium dans la cathode au cours de l'électrolyse de solutions aqueuses [[4], [5]].

En admettant que le courant est proportionnel à la quantité d'hydrogène dissous dans le métal, on peut écrire :

$$i_0 = KC_0,$$

où

i_0 est la densité de courant d'échange à l'équilibre;

C_0 la concentration du métal en atomes d'hydrogène;

K une constante de proportionnalité indépendante du métal.

Si les métaux sont plongés dans une solution d'acide chlorhydrique décinormale, les différences entre les densités de courant d'échange seront imputables aux différences de solubilité de l'hydrogène dans les métaux considérés.

On peut déterminer cette solubilité à l'aide de la théorie de Fowler et Smithells ([6]) relative à la dissolution de l'hydrogène dans les métaux à partir de la phase gazeuse.

On écrit l'équation de l'équilibre de dissociation de l'hydrogène dans la phase gazeuse sous la forme

$$\frac{M_g^2}{VN_g} = \frac{[F_1(T)]^2}{F_2(T)}, \tag{1}$$

où

M_g et N_g sont respectivement les nombres d'atomes et de molécules d'hydrogène présents dans un volume V;

$F_1(T)$ et $F_2(T)$ les fonctions de partition pour les atomes et les molécules.

On écrit de même pour l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase dissoute dans le métal

$$\frac{M_s}{M_g} = \frac{F_s(T)}{F_1(T)}, \tag{2}$$

où s est l'indice relatif à la phase dissoute

En éliminant M_g entre les équations (1) et (2), on obtient,

$$M_s = V\left(\frac{N_g}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{F_s(T)}{[F_2(T)]^{\frac{1}{2}}}.$$

On remplace les fonctions de partition par leurs expressions ([7]); la concentration des atomes d'hydrogène dissous dans le métal s'exprime alors par

$$C_0 = B \exp - \frac{\chi_s + \frac{1}{2}\chi_d}{kT}, \tag{3}$$

où

B est, à température donnée, une constante caractéristique de l'hydrogène;

χ_s la chaleur de dissolution d'un atome d'hydrogène dans le métal;

χ_d la chaleur de dissociation de la molécule d'hydrogène.

L'enthalpie de dissolution de l'hydrogène dans le métal telle que la donnent les auteurs est égale à $W = \chi_s + (1/2)\chi_d$.

En remplaçant C_0 par sa valeur on obtient finalement $i_0 = KB \exp(-W)$

La constante K ne peut être déterminée qu'à partir des données expérimentales : nous avons choisi un élément de référence, l'argent, pour lequel

$$\log i_0 = -6,3,$$

i_0 étant exprimé en $A.cm^{-2}$ ([3]), et $W = 12$ mth.mole^{-1} ([8]). Or

$$\log i_0 = \log(KB) - \frac{W}{2,3}, \qquad \text{d'où} \qquad \log(KB) = -1,1,$$

donc

$$\log i_0 = -\frac{W}{2,3} - 1,1. \tag{4}$$

Le tableau suivant groupe les valeurs théoriques de log i_0 calculées par la formule (4) et les valeurs expérimentales extraites des références indiquées.

	log i_0 (i_0 en $A.cm^{-2}$).		
Éléments.	Valeurs calculées par (4).	Valeurs expérimentales.	W (mth.mole^{-1}).
Pb	−10,8	−13,2 ([3])	22,3 ([9])
Al	− 9,35	−10 ([3])	19 ([10])
Cu	− 7,2	− 6,8 ([3])	14,1 ([11])
Mo	− 6,5	− 6,45 ([3])	12,5 ([12])
Ag	− 6,3	− 6,3 ([3])	12 ([8])
Fe	− 6,15	− 6 ([3])	11,6 ([8])
Co	− 4,3	− 4,45 ([13])	7,3 ([14])
Ni	− 3,65	− 6 ([3])	5,9 ([15])
Pd	+ 2,9	− 3,25 ([3])	− 9,28 ([16])
Pt	−16,3	− 2,6 ([3])	35 ([17])

On constate que pour les sept premiers éléments, l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales de log i_0 est très satisfaisant. Il n'en est pas de même pour les trois derniers métaux.

Pour le palladium la valeur de log i_0 calculée par la formule est beaucoup plus grande que la valeur expérimentale. Par conséquent tout l'hydrogène dissous ne prend pas part au mécanisme d'échange. Il faut affecter cet hydrogène d'un coefficient d'activité inférieur à l'unité, étant donné la forte concentration atteinte dans ce métal par l'hydrogène, dont les atomes sont susceptibles de se grouper en amas ([18]). Le cas du nickel est à rapprocher de celui du palladium.

En revanche pour le platine, la valeur expérimentale de log i_0 est très supérieure à la valeur calculée. Au mécanisme d'échange mettant en jeu les atomes absorbés dans le métal se superpose un mécanisme d'échange faisant intervenir les atomes adsorbés ([19]); cette remarque est justifiée quand on connaît le pouvoir d'adsorption élevé du platine.

Il est probable que les atomes absorbés et les atomes adsorbés prennent part concurremment sur tous les éléments au mécanisme d'échange, mais leur participation respective est différente. Pour les premiers métaux étudiés, obéissant à la théorie proposée, on peut en première approximation, négliger la part qui revient aux atomes adsorbés.

(*) Séance du 1er mars 1965.
(1) B. E. CONWAY et J. O' M. BOCKRIS, 73e *Coll. intern. C. N. R. S.*, 1957, p. 109-125.
(2) J. AMOSSE et M. J. BARBIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4730.
(3) R. PARSONS, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths Scientific Publications, London, 1959.
(4) B. N. KABANOV, D. I. LEIKIS, I. G. KISELEVA, I. I. ASTAKHOV et D. P. ALEKSANDROVA, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 144, 1962, p. 1085-1088.
(5) D. P. ALEKSANDROVA, I. G. KISELEVA et B. N. KABANOV, *Zh. Fiz. Khim.* 38, 1964, p. 1493-1500.
(6) R. H. FOWLER et C. J. SMITHELLS, *Proc. Roy. Soc.*, 160, 1937, p. 37-47.
(7) R. H. FOWLER, *Statistical Mechanics*, 2e éd., Cambridge, 1936.
(8) W. EICHENAUER, H. KUNZIG et A. PEBLER, *Z. Metallkunde*, 49, 1958, p. 220-225.
(9) W. R. OPIE et N. J. GRANT, *J. Metals. N. V. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 191, 1951, p. 244-245.
(10) C. E. RANSLEY et H. NEUFELD, *J. Inst. Metals.*, 74, 1948, p. 599-620.
(11) P. RÖNTGEN et F. MÖLLER, *Metallwirtschaft*, 13, 1934, p. 81-83.
(12) E. MARTIN, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 3, 1929, p. 407-416.
(13) P. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI et A. LA VECCHIA, *Cobalt*, 18, 1963, p. 22-26.
(14) A. SIEVERTS et H. HAGEN, *Z. phys. Chem.*, A, 169, 1934, p. 237-240.
(15) M. H. ARMBRUSTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1043-1054.
(16) A. SIEVERTS et G. ZAPF, *Z. phys. Chem.*, A, 174, 1935, p. 359-364.
(17) A. SIEVERTS et E. JURISCH, *Ber. d. Chem. Ges.*, 45, 1912, p. 221-229.
(18) J. R. LACHER, *Proc. Roy. Soc.*, 161, 1937, p. 525-545.
(19) M. W. BREITER, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2249-2253.

(Laboratoire de Chimie minérale et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, 39-41, boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.)

MÉTALLURGIE. — *Influence du régime de refroidissement sur les écarts de température enregistrés dans de petites pièces métalliques ne subissant pas de transformation structurale au cours de leur trempe dans un liquide.* Note (*) de MM. **Gérard Beck** et **Roland Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs étudient l'influence de la nature du métal et des dimensions de la pièce sur les écarts de température créés à l'intérieur de celle-ci par sa trempe dans un liquide. Dans le cas des liquides vaporisables, ces deux facteurs interviennent surtout par leur action sur les conditions de vaporisation du liquide : vaporisation en film mince ou ébullition nucléée.

Les écarts de température observés dans les pièces métalliques au cours de la trempe dépendent à la fois des régimes de refroidissement mis en œuvre et des phénomènes thermiques internes qui accompagnent les transformations du solide. Dans cette Note, nous considérons seulement le cas de métaux ou alliages ne subissant pas de transformation.

Lorsqu'on utilise des milieux de refroidissement susceptibles de changer d'état dans l'intervalle de température parcouru, les écarts de température évoluent de manière parfois importante. L'écart maximal correspond au régime d'ébullition. Sa valeur absolue est cependant déterminée par l'existence et l'importance du régime de caléfaction qui le précède ([1]).

Les travaux de Nukiyama sur le régime permanent ([2]) montrent que pour maintenir une couche de caléfaction stable autour d'une surface chaude immergée dans un liquide, il faut que la différence de température entre cette surface et la masse du liquide reste supérieure à une certaine valeur critique. A chaque valeur de cette différence correspond une valeur bien déterminée de la densité de flux de chaleur. Dans le cas des régimes permanents, ce flux est entretenu par un apport extérieur constant d'énergie; dans les conditions de la trempe, c'est la chaleur emmagasinée par l'échantillon au cours du chauffage qui est restituée. La durée du régime de caléfaction est, de ce fait, limitée : elle dépend de la capacité calorifique des pièces par unité de surface et de la température initiale [([3]), ([4])].

Lorsqu'on trempe des échantillons cylindriques de nickel ou de constantan de 8×24 mm depuis 900 jusqu'à 300°C dans l'étain liquide qui ne donne pas de caléfaction, l'écart de température maximal est de 62°C dans le premier cas contre 117°C dans le second. L'enlèvement de chaleur à la surface des échantillons s'effectue selon un processus de convection assez proche de la conduction. Les résultats se classent dans l'ordre inverse des diffusivités thermiques des métaux qui valent respectivement en centimètres carrés par seconde, 0,13 pour le nickel et 0,029 pour le constantan.

Par contre, en trempant depuis 800°C dans l'eau à 20°C, l'écart maximal est de 265° si l'éprouvette est en argent, 196° si elle est en nickel et 165° si elle est en constantan. La figure 1 montre comment cet écart maximal varie lorsqu'on choisit des températures initiales de trempe de plus en plus élevées. On voit que pour une température initiale déterminée et avec des milieux susceptibles de donner une couche de caléfaction, les écarts se rangent dans l'ordre inverse des chaleurs spécifiques des métaux : l'argent qui entretient une couche de caléfaction de courte durée subit un écart de température élevé.

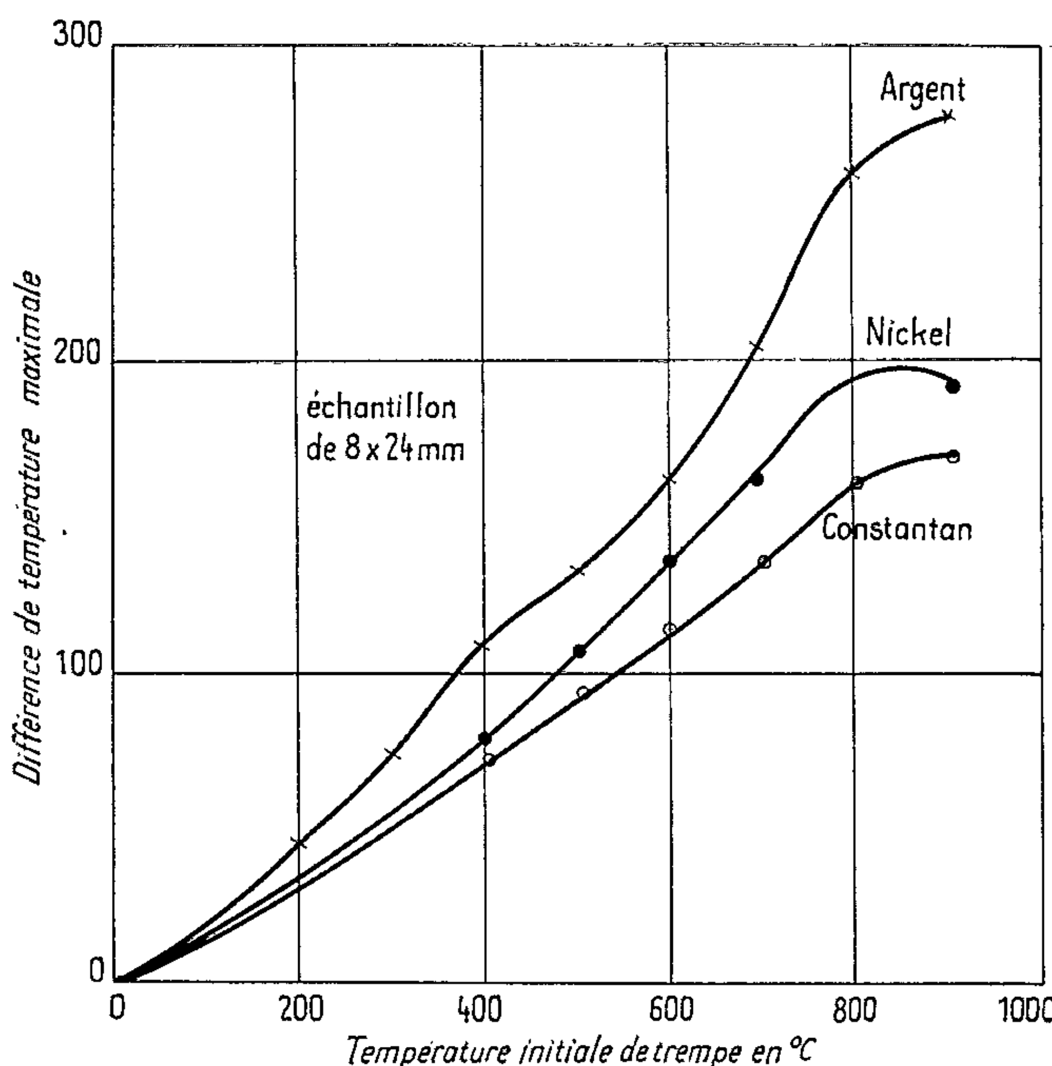


Fig. 1. — Influence de la nature du métal sur l'écart maximal de température entre le centre et la surface de l'échantillon.
Liquide de refroidissement : eau à 20°C.

La quantité de chaleur accumulée dans la pièce est aussi fonction de sa masse et de sa température initiale. Pour le mettre en évidence, nous avons comparé les écarts maximaux de température réalisés dans des éprouvettes cylindriques homothétiques dont les caractéristiques géométriques et thermiques sont les suivantes :

	Dimensions (mm).					
	8 × 24.	16 × 48.	24 × 72.	36 × 108.	40 × 144.	60 × 180.
m(g)	10,7	87	290	970	2320	4540
$\frac{V}{S}$ (cm)	0,15	0,30	0,45	0,67	0,90	1,13
$\frac{Q}{S}$ (cal./cm².°C)	0,18	0,36	0,54	0,73	1,02	1,32

m, masse de l'échantillon; V/S, rapport du volume à la surface extérieure S de l'échantillon; Q/S flux de chaleur traversant 1 cm² pour un refroidissement de l'échantillon de 1°C.

La figure 2 montre les écarts maximaux mesurés dans les éprouvettes de nickel trempées dans l'eau à 20°C depuis des températures de plus en plus élevées. La valeur absolue de l'écart maximal total augmente avec

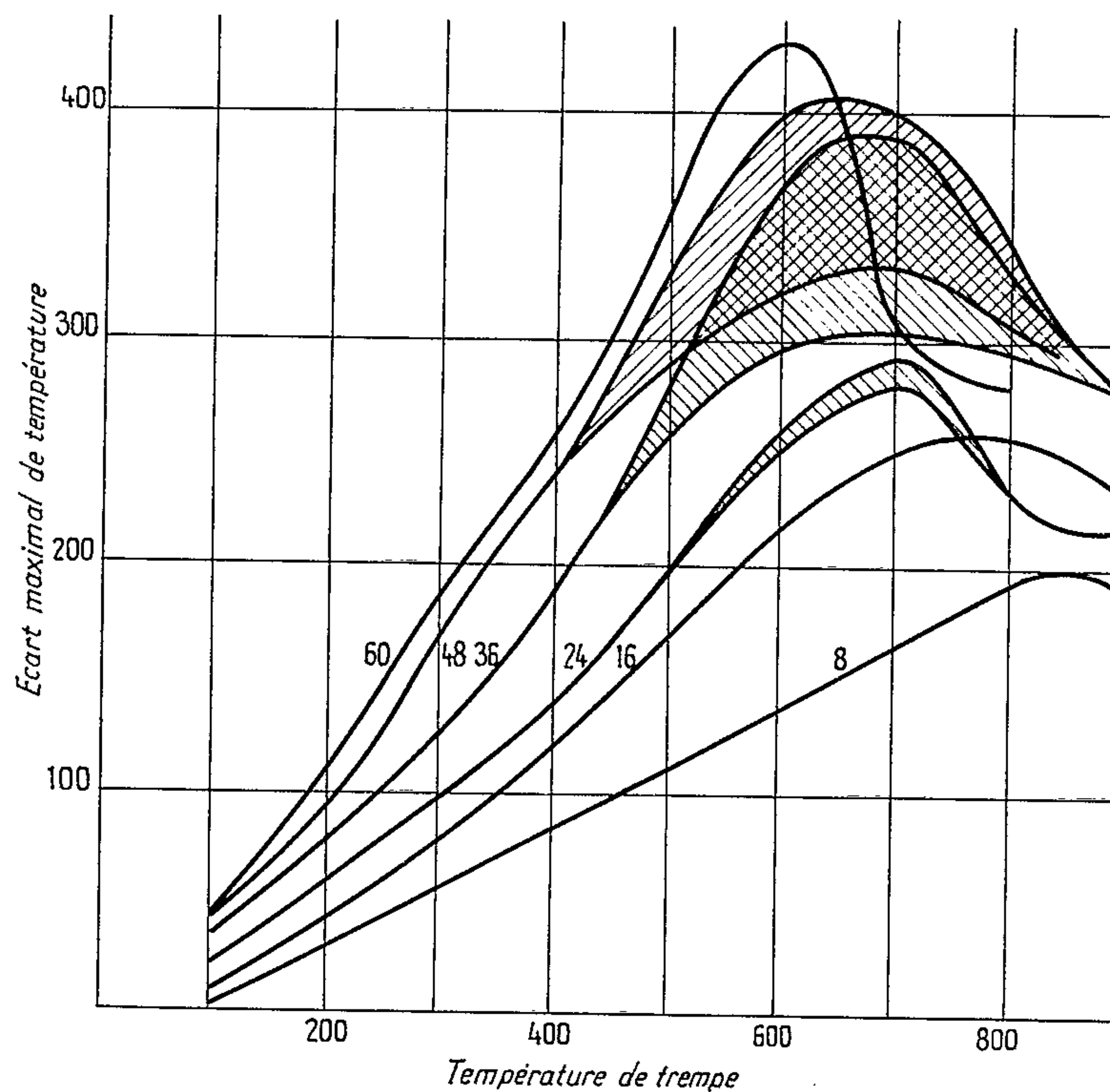


Fig. 2. — Influence du diamètre d'un échantillon cylindrique de nickel. Variations de l'écart maximal de température entre le centre et la périphérie d'échantillons cylindriques en nickel de différents diamètres, trempés dans l'eau à 20°C depuis diverses températures. La longueur des échantillons est égale à trois fois leur diamètre (indiqué en millimètres).

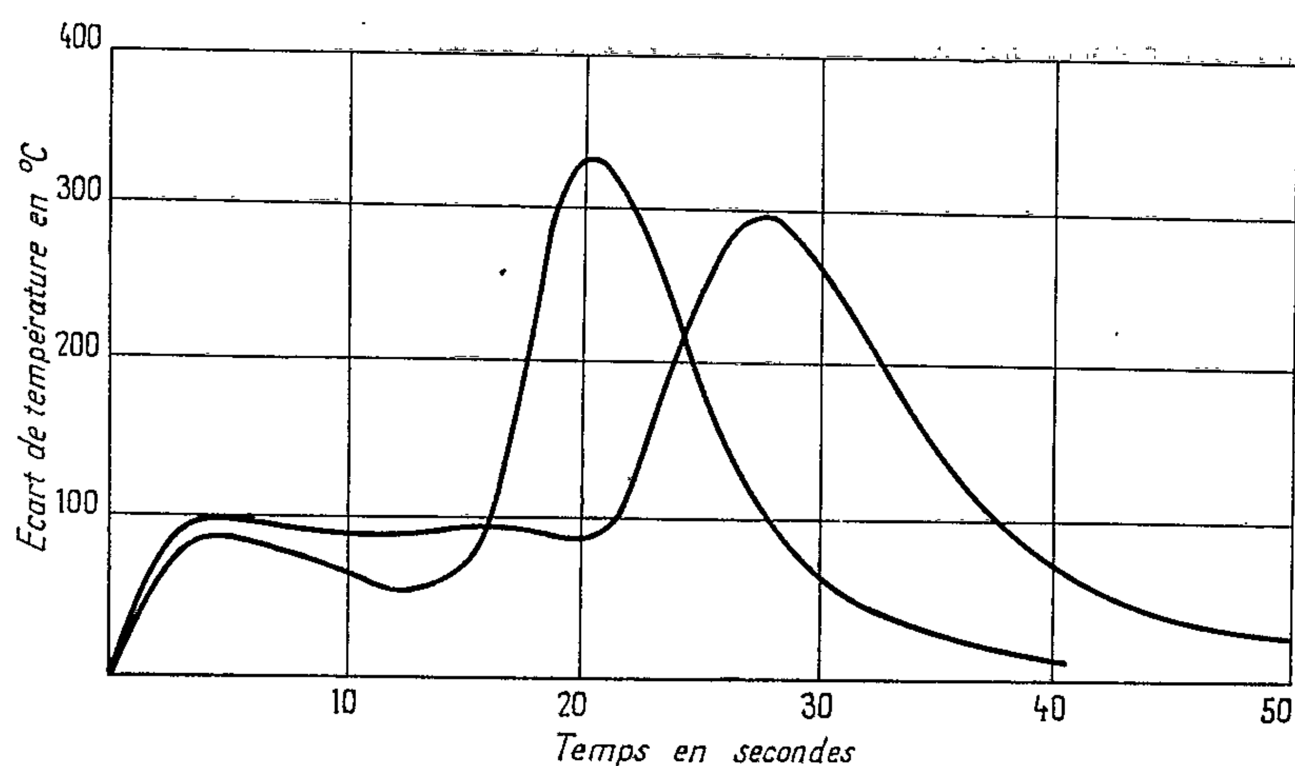


Fig. 3. — Instabilité du régime de caléfaction.

Courbes représentant l'écart de température en fonction du temps, enregistrées au cours de deux trempes à l'eau, conduites de façon identique, de la pièce de 36 mm de diamètre depuis 600 jusqu'à 20°C.

la taille des pièces, bien que sa valeur unitaire diminue. Les plus petites pièces supportent donc les plus forts gradients de température parce que leur régime de caléfaction dure moins longtemps. Au-delà d'une certaine température, différente pour chaque diamètre, les écarts maximaux se mettent à diminuer à cause de l'échauffement de la masse de liquide entourant la pièce.

Les écarts maximaux de température dans les cylindres de 24, 36 et 48 mm de diamètre ne sont pas reproductibles dans une zone de températures de trempe comprises entre 400-500°C et 800-900°C. Il semble que les conditions de trempe soient telles que le rapport V/S est trop grand pour que le flux de chaleur entretienne une couche de caléfaction stable. La figure 3 représente l'écart de température enregistré, en fonction du temps, dans la pièce de 36 mm de diamètre, trempée deux fois depuis 600°C. Elle illustre le fait que dans deux expériences que nous avons pris le plus grand soin d'effectuer dans des conditions identiques, la durée du régime de caléfaction est très différente. Ces faits pourraient rendre compte, dans une certaine mesure, des résultats irréguliers observés lors de la trempe en série de petites pièces.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) G. Beck et R. Bigot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 619.
(2) S. Nukiyama, *J. Soc. Mech. Engrs* (Japan), 37, 1934, p. 367-374.
(3) A. Simon et R. Bigot, *Revue Métallurgie* (sous presse).
(4) R. Bigot, *Thèse*, Nancy, 1964.

(*Laboratoire de Physique de l'État Métallique, Faculté des Sciences et E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude des degrés d'hydratation du sulfate d'aluminium par microthermogravimétrie et microanalyse thermique différentielle associées sous pression de vapeur d'eau constante.* Note (*) de MM. **Pierre Barret** et **Roger Thiard**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude fine des degrés d'hydratation du sulfate d'aluminium en associant les données obtenues par microthermogravimétrie et analyse thermique différentielle à différents paliers de pression de vapeur d'eau entre 0 et 100 mm de mercure permet de remédier à l'incertitude des données actuelles.

A la suite de nos recherches sur les aluminates de calcium hydratés [(1), (2)], nous avons entrepris, en utilisant les mêmes méthodes d'étudier les états d'hydratation et les structures d'autres composés hydratés de l'aluminium.

Les degrés d'hydratation du sulfate d'aluminium, notamment, ne sont pas encore parfaitement déterminés. S'il est admis généralement que l'hydrate stable à la température ambiante est en $16\,H_2O$, l'hypothèse de l'existence d'un hydrate en $18\,H_2O$ n'est pas écartée [(3), (4)].

L'accord est moins bien réalisé sur les hydrates intermédiaires. Ainsi, l'étude du système ternaire $(Al_2SO_4)_3$, H_2O, H_2SO_4 conduit certains auteurs à mettre en évidence les hydrates en 16, 10 et $6\,H_2O$ (5) pendant que d'autres proposent comme état d'hydratation successifs : 18, 16, 9 (6) ou 16, 14, 9 et $6\,H_2O$ (7) ou encore en phase solide-gaz : 18, 13 et $5\,H_2O$ (8) ou 14 et $16\,H_2O$ (9).

En prenant les précautions indiquées par Basett et Goodwin, on obtient comme produit de cristallisation à 25°C l'hydrate en $16\,H_2O$ dont nous avons vérifié la composition par dosages gravimétriques des ions SO_4^{--} dans un échantillon de masse définie.

Les caractéristiques de notre méthode expérimentale sont :

1° L'utilisation simultanée de la microthermogravimétrie et de la microanalyse thermique différentielle dans une enceinte vidée d'air, mais en présence de vapeur d'eau maintenue sous une pression constante.

2° Le large domaine de pression de vapeur d'eau non saturante qui peut être mis en œuvre : 0-700 mm de mercure.

3° La très faible vitesse de montée de température utilisable : quelques degrés par heure.

4° La possibilité d'effectuer des cycles complets montée, descente de température dans un intervalle de température choisi.

5° Les très petites masses des échantillons qu'elle permet d'utiliser : 50 à 80 mg de produit initial largement étalé en couches minces sur le plateau de 2 cm² de surface de la balance; moins de 5 mg pour l'analyse thermique différentielle.

Ces possibilités sont obtenues à l'aide d'une balance Mac Bain munie de notre système d'enregistrement graphique ([10]) et entourée d'une jaquette qui englobe le rodage inférieur de raccordement du tube laboratoire et qui est parcourue par un courant d'eau thermorégulée avec une grande précision. La partie supérieure de la balance, la robinetterie d'évacuation et de rentrée de gaz, le dispositif de condensation maintenant la pression de vapeur d'eau constante, le manomètre différentiel pour la lecture des pressions de vapeur sont inclus dans un thermostat à air pulsé.

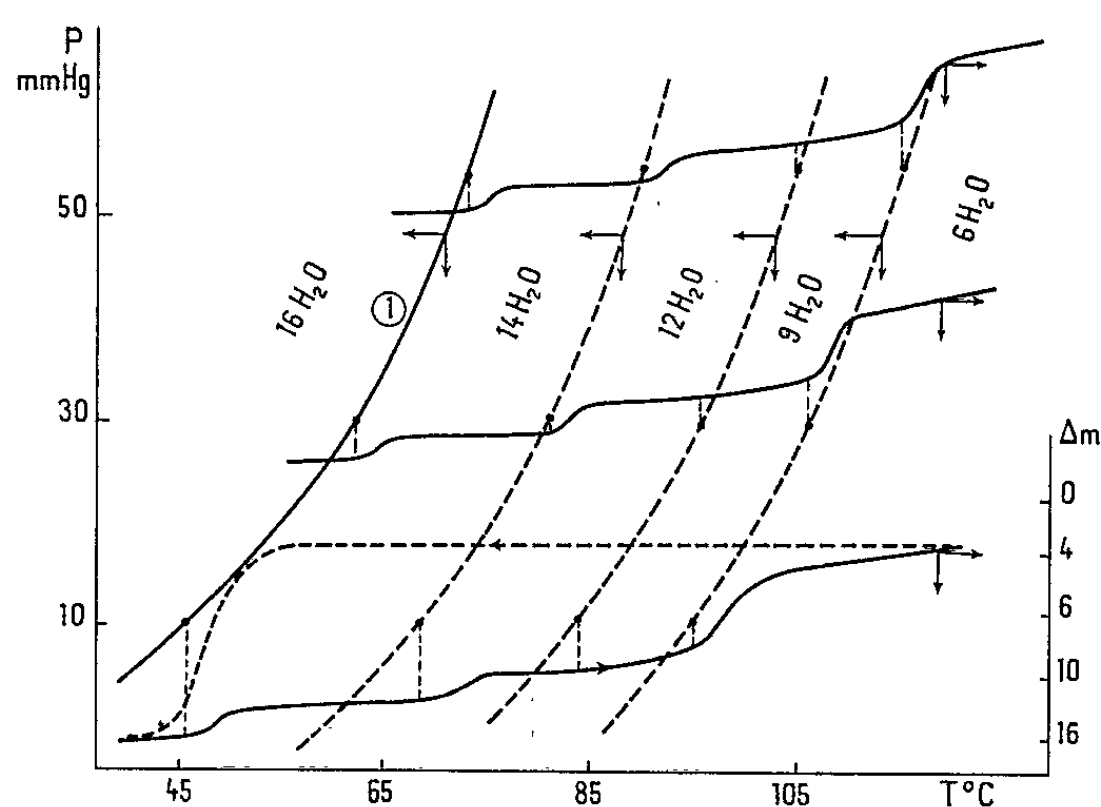


Fig. 1. — Exemples de thermogrammes sous les pressions de vapeur d'eau de 10, 30 et 50 mm de mercure en montée de température et de 10 mm en descente.

La vapeur d'eau peut donc être manipulée comme un gaz jusqu'à une pression de 700 mm de mercure, ce qui correspond à une température de 98°C pour l'eau de thermorégulation de la jaquette et pour l'air du thermostat à air pulsé. L'analyse thermique différentielle peut être mise en œuvre soit dans la même enceinte, auquel cas, à l'intérieur du tube laboratoire, est placé un tube de nickel d'une dizaine de centimètres de longueur partiellement fermé par des diaphragmes, réalisant autour du plateau de la balance et des couples d'A. T. D., une cavité commune isotherme avec un écart maximal de température inférieur à 0,5°C soit dans un appareil distinct; celui-ci est alors doté d'un thermostat à air renfermant les mêmes organes d'alimentation, de régulation et de mesure que ceux qui équipent la balance. Le système d'analyse thermique proprement dit est basé sur le principe utilisé par Ch. Mazières ([11]) mais, pour l'application particulière aux hydrates, nous avons constitué les têtes de couples B. T. E.-C. T. E. par des cupules de nickel très minces (épaisseur : 0,05 mm) afin d'abaisser leur masse calorifique et très évasées (diamètre : 4 mm; profondeur : 1 mm); cette forme permet d'assurer le

maximum de contact entre la couche mince en laquelle est disposé l'échantillon, le métal du couple d'une part et la vapeur d'eau d'autre part.

Ces méthodes microanalytiques très fines sont donc utilisées suivant les principes que nous avons déjà définis et mis en œuvre pour l'étude des aluminates de calcium hydratés ([12]), des zéolytes ([13]) et des oxalates alcalino-terreux ([14]).

Les résultats obtenus sont traduits par les figures 1 et 2. On peut constater la correspondance étroite entre la courbe thermogravimétrique

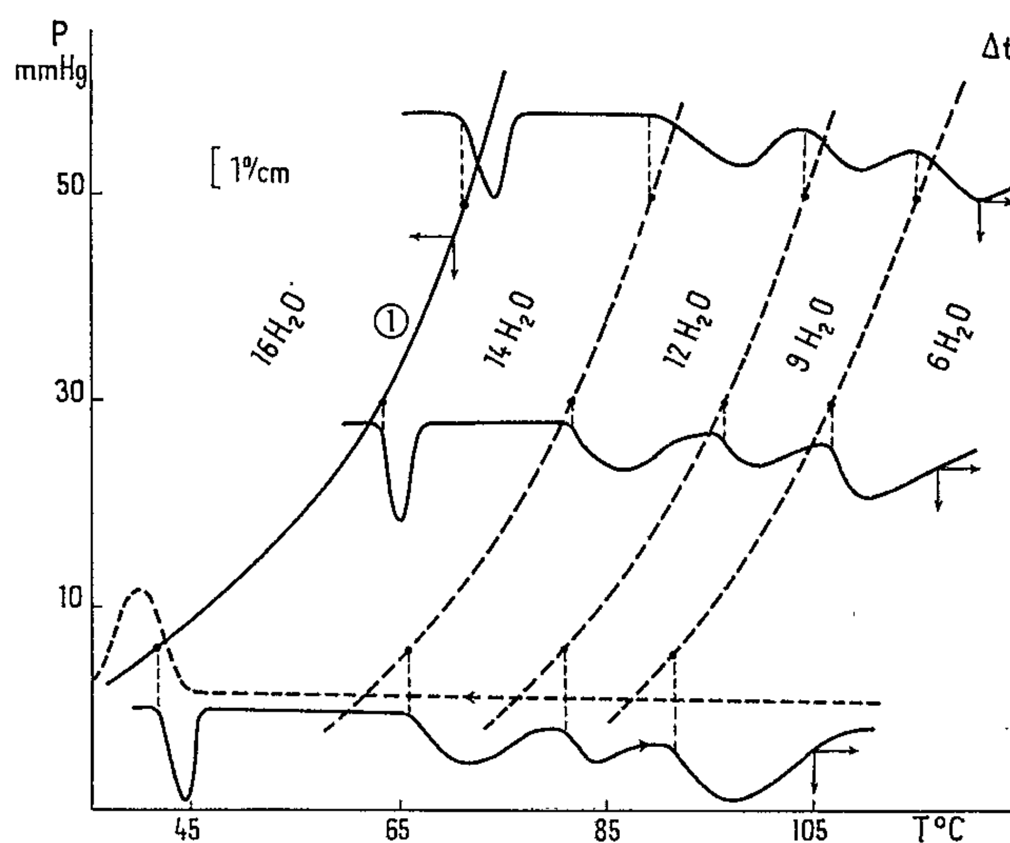


Fig. 2. — Exemples de courbes d'A. T. D. sous pression de vapeur d'eau de 10, 30 et 50 mm de mercure en montée de température et de 10 mm en descente.

en montée et descente de température et la courbe d'analyse thermique différentielle dans les mêmes conditions ($P_{H_2O} = 30$ mm de mercure; vitesse de variation de température : 4°C/h). Malgré l'extrême lenteur des variations de température, la réversibilité des phénomènes devient mauvaise lorsque la déshydratation a été poussée au-delà de la composition en $14\,H_2O$. En fait, la réhydratation se produit mais avec une hystérèse considérable. En revanche, si la déshydratation n'est poussée que jusqu'à la composition en $14\,H_2O$ la réversibilité est satisfaisante.

Les amorces de paliers successifs de la courbe de déshydratation correspondent aux hydrates suivants : $16\,H_2O$, $14\,H_2O$, 12-11 H_2O, $9\,H_2O$ et $6\,H_2O$. Au-delà, l'élévation de température ne permet pas de mettre en évidence d'autres paliers et, vers 450°C, un changement de pente correspond à la décomposition commençante du sulfate.

Ces diagrammes permettent de délimiter les domaines qui correspondent à des changements de degré d'hydratation et à des changements de phase. Toutefois, ce n'est que la courbe 1 qui peut être considérée comme le

tracé approximatif d'une courbe d'équilibre $P = f(T)$ entre les hydrates en $16 H_2O$ et en $14 H_2O$.

Nous avons pu compléter ces résultats par analyse radiocristallographique en opérant dans notre enceinte chauffante étanche ([15]) munie d'un porte-échantillon spécial permettant l'analyse thermique différentielle simultanée sous pression de vapeur d'eau constante dans le même domaine. Ces observations confirment un premier changement de phase entre 16 et $14 H_2O$, un second changement de phase entre 14 et $12 H_2O$; un début d'amorphisation entre 12 et $9 H_2O$ rend délicate l'interprétation du diagramme; cette amorphisation devient complète entre 9 et $6 H_2O$. Ces observations feront l'objet d'une publication détaillée.

Si l'on procède à une réhydratation par abaissement brusque de la température, le produit reste amorphe, tandis que par descente très lente de la température, on revient à l'hydrate initial partiellement recristallisé.

En conclusion, nos résultats laissent prévoir une grande analogie entre les hydrates du sulfate d'aluminium et ceux du sulfate de chrome étudiés récemment par M. Harmelin ([16]). Si l'on tient compte des possibilités d'hydratation de l'ion tétraédrique SO_4^{--} ([17]) ils s'accordent avec une distribution de l'eau dans le cristal correspondant à une disposition octaédrique autour de l'aluminium des molécules d'eau qui entourent également les groupes tétraédriques SO_4 en donnant le motif $(SO_8H_8)^{2-}$. La relative difficulté de réhydratation entre 12 et $14 H_2O$ est aussi en accord avec l'hypothèse d'un édifice comprenant 12 molécules d'eau de constitution et 4 molécules d'eau d'hydratation plus faiblement liées dont il n'est pas possible de prévoir la position dans la maille de configuration inconnue. Par suite, en utilisant le mode de représentation que nous avons appliqué aux aluminates de calcium hydratés ([18]) nous pouvons traduire cette distribution par la formule globale où les liaisons H—OH sont supposées conservées : $[Al(OH)_6]_2[H_4SO_4]_3$, $(H_2O)_2$ $(H_2O)_2$, xH_2O*.

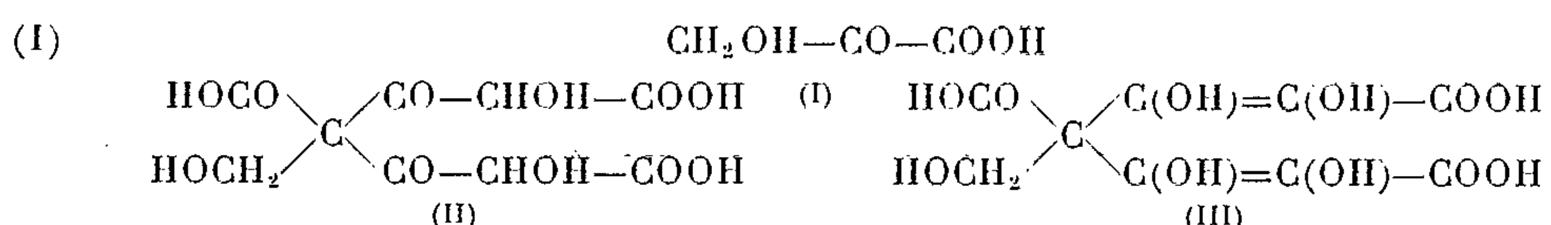
(*) Séance du 22 février 1965.

(1) F. LAVANANT et P. BARRET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1122.
(2) F. LAVANANT, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963.
(3) DE LA CHARLONNY, *Comptes rendus*, 96, 1883, p. 884.
(4) BASETT et GOODWIN, *J. Chem. Soc.*, 1949.
(5) COLLET, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 951.
(6) HENRY et KING, *J. Amer. Soc.*, 71, 1949, p. 1142.
(7) TAYLOR et BASETT, *J. Chem. Soc.*, 1952.
(8) ERDEY et PAULIK, 1955.
(9) HEGEDUS et FUKLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 284, 1956, p. 20-30.
(10) P. BARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 58, 1958, p. 376.
(11) MAZIÈRES, *Ann. Chim.*, Paris, 6, 1961, p. 575-622.
(12) F. LAVANANT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1397.
(13) M. H. GRANGE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3277.
(14) R. HOCART, N. GÉRARD et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3709.
(15) N. GÉRARD et G. WATELLE-MARION, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2631.
(16) HARMELIN, *Thèse d'État*, Paris, 1963.
(17) P. A. GIGUERE et R. SAVOIE, *Canad. J. Chem.*, 69, nº 38, 1960, p. 2467.
(18) P. BARRET et M.-H. GRANGE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2492.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de l'hydroxypyruvate de sodium monomère et tricondensé.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay** et **Maurice Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un travail antérieur, l'existence de produits de condensation de l'acide hydroxypyruvique (I) a été envisagée. Leurs structures sont précisées et un équilibre cétol (II) ⇌ ènediol (III) est mis en évidence.



L'hydroxypyruvate de sodium est obtenu en solution aqueuse, par action ménagée de la soude sur l'acide bromopyruvique [1]. L'analyse a montré que l'acide bromopyruvique dont nous disposions (Fluka) avait fixé environ 1 mole d'eau, ce qu'à confirmé le titrage par le réactif de Fischer. Si l'on tient compte de ce fait, la formation de l'hydroxypyruvate de sodium a bien lieu pour l'addition exacte de 2 équiv de soude.

Étude polarographique. — Selon la quantité de soude employée et le temps de contact, trois formes dérivées de l'hydroxypyruvate ont été discernées : jusqu'à pH $\sim$ 7,5, le polarogramme de l'acide bromopyruvique montre la vague de réduction de la liaison C—Br, mais non celle du carbonyle, en raison de son hydratation. Au-dessus de pH 7,5, la vague de C-Br disparaît par suite de l'hydrolyse, tandis qu'il apparaît une vague plus négative : celle du carbonyle de l'hydroxypyruvate, dont la forme hydratée est moins stable. La déshydratation de l'hydroxypyruvate, catalysée par les ions OH^-, le rend réductible, comme les glyoxylate [2] et mesoxalate de sodium [3].

La vague de réduction de l'hydroxypyruvate (I), dès sa formation, correspond à 1,4 e, mais elle décroît rapidement, au point de s'annuler : (I) s'est transformé en une forme (II), non réductible : la réaction est d'ordre 1 par rapport à (I) : A pH 10,5, 40°C, $k = 0{,}06\ mn^{-1}$.

A partir de pH 13, la vague cathodique n'existe plus, mais on observe deux vagues anodiques ($E_{1/2} = -0{,}20$ et $-0{,}60$ V) de 1,3 e, correspondant à l'oxydation d'une fonction —C (OH)=C (OH)—CO—(III), dotée d'un pouvoir réducteur remarquable, le plus élevé qui ait été décrit, à notre connaissance, dans la série des aciréductones [[4], [5]].

Étude de (I). — Si une solution de (I) est acidifiée au-dessous de pH 6, l'intensité de la vague cathodique décroît, puisqu'une catalyse basique est à l'origine de la réduction, mais se maintient à une valeur constante en fonction du temps. La molécule n'est pas altérée, car, revenant à pH 9, la vague reprend sa hauteur initiale; au contraire, l'acidification inhibe la réaction (I) → (II).

Bien que la vague cathodique en tampon acétique pH 4,0 ne fasse que 1 *e*, une réduction électrolytique sur cathode de mercure montre que le processus est biélectronique, ce qui n'est possible qu'en l'absence de condensation.

(I), stabilisé en milieu acide n'est pas en équilibre avec son tautomère, l'acide dihydroxyacrylique, aussi ses propriétés sont elles uniquement celles d'un acide α-cétonique : non oxydation des solutions légèrement acides par l'iode; vitesse de décarboxylation des solutions aqueuses très faible ($k = 1,5.10^{-4}$ mn^{-1} à pH 1,5 et à 40°C) et formation d'une semicarbazone comparable à celle de l'acide pyruvique par son spectre ultraviolet ($\varepsilon = 10^4$ à 250 mμ, à pH ≥ 2) et son comportement polarographique. Elle se réduit sur cathode de mercure à potentiel contrôlé suivant un processus biélectronique (pas de condensation).

ÉTUDE DE (II). — (II) étant essentiellement caractérisé par la disparition de la réactivité du carbonyle de (I) à l'électrode à goutte, il était intéressant de vérifier si la réaction (I) → (II) n'était pas une réaction de condensation analogue à celle conduisant à l'acide parapyruvique [6].

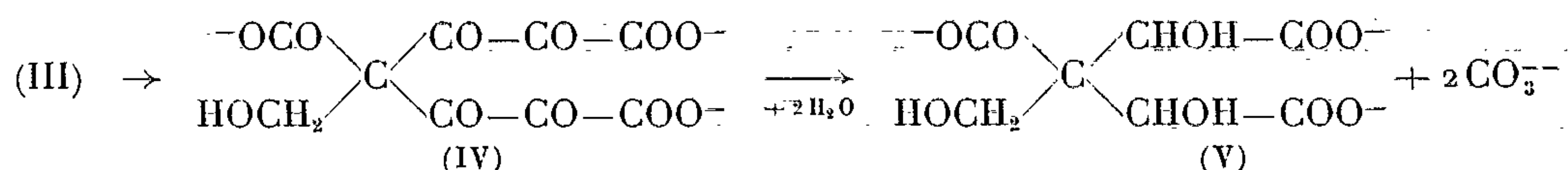
1° *Cryoscopie*. — Une étude cryoscopique, au point de transition de Na_2SO_4 montre que l'hydroxypyruvate (I) obtenu par action de 2 équiv OH^- sur 1 mole d'acide bromopyruvique n'est pas condensé tant qu'il lui correspond la vague de réduction de 1,4 *e* à pH 10. Après avoir retranché l'abaissement dû aux ions Br^-, le Δ moléculaire est voisin de 18. Au contraire, quand la vague cathodique s'est effacée (au bout de 10 mn), le Δ moléculaire est de 6, soit 1/3 de l'abaissement normal : (II) est tricondensé.

2° Par action ménagée de la soude sur l'acide bromopyruvique en milieu méthanolique, on obtient un sel de sodium susceptible, après dissolution en milieu chlorhydrique dilué, de régénérer l'enediolate (III) par alcalinisation.

Une solution 0,2 M de ce sel fournit, au point de transition de Na_2SO_4, un Δ moléculaire — rapporté à une mole en C_3 — égal à 6. Il s'agit bien d'un sel tricondensé. La courbe de titrage cryoscopique par l'acide sulfurique montre trois parties : jusqu'à 1/3 équiv H^+, Δ demeure constant; entre 1/3 et 3/3 équiv H^+, la pente est à peine inférieure à la pente théorique, correspondant aux additions d'acide, qui est suivie au-delà de 3/3. La molécule tricondensée possède deux acidités fortes, et une plus faible, visible d'ailleurs par titrage potentiométrique : pK $\sim$ 3,6. L'analyse correspond à un sel trisodique de (II).

ÉTUDE DE (III). — 1° *Une électrolyse anodique à potentiel contrôlé* ($E_{1/2} = -0,3$ V) a été effectuée dans la soude N/5. Le courant d'oxydation correspond à 1,35 *e* ($\sim 2/3 \times 2$); cependant, un titrage potentiométrique de

la solution oxydée montre que le produit engendré est instable et perd deux carboxyles :



La solution décarboxylée donne les réactions des acides-alcools et ne renferme plus de carbonyle réactif à la semicarbazide.

2° (III) donne un sel de baryum insoluble $C_9H_3O_{11}Ba_{3,5}$, dans lequel quatre acidités ènedioliques sont salifiées, en plus des trois carboxyles.

3° *Acidification des solutions de* (III); *mise en évidence d'un équilibre* (II) $\rightleftharpoons$ (III). — Par acidification à pH < 2, on observe initialement une bande importante dans l'ultraviolet, $\varepsilon = 7\,600$ à 246 mμ, attribuable à 100 % de (III), mais l'intensité de l'absorption décroît rapidement en tendant vers une limite : $\varepsilon = 1200$. L'ènediol s'est transformé en cétol tautomère (II) qui n'absorbe plus. La transformation inverse, cétol $\xrightarrow{k}$ ènediol, peut être suivie après oxydation, par la quantité calculée d'eau de brome, de l'ènediol présent à l'équilibre, en mesurant la vitesse de réapparition de la bande à 246 mμ. Estimant les densités optiques, au temps $t = 0$, par extrapolation, et à l'état d'équilibre, la valeur suivante a été trouvée pour la constante d'équilibre, à 24°C et à pH 1,05 ou 1,85 :

$$K = \frac{k_{\text{cétol}}}{k_{\text{ènediol}}} = \frac{1,9 - 0,3}{0,3} = 5,33.$$

La courbe $\text{Log}_{10}\, d_x/d_t = f(t)$ est linéaire pour les courbes ascendantes et descendantes, avec la même pente, mais de signes opposés. La réaction est d'ordre 1. A 24°C, pH 1,85 : $k_{\text{ènediol}} = 0,01\ \text{mn}^{-1}$ et $k_{\text{cétol}} = 0,055\ \text{mn}^{-1}$. La variation en fonction du pH, du pour-cent d'ènediol présent à l'équilibre, est représenté dans le tableau suivant :

pH	<2	3,60	5 à 9	11,30	11,75	12,2	12,6
% ènediol (ionisé ou non)	20	10	<2	25	50	75	100

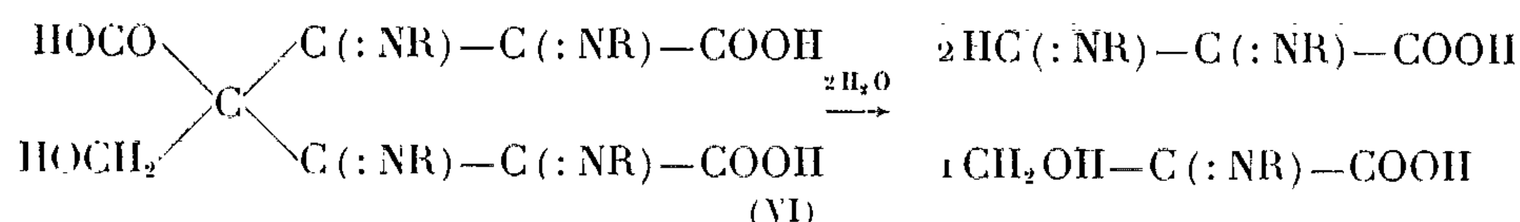
On constate qu'au-dessous de pH 2, la quantité d'ènediol tend vers une limite; elle est moitié moindre à pH 3,60. Il est remarquable que cette valeur corresponde au pK de la troisième acidité carboxylique trouvée par potentiométrie pour le sel de sodium (II) : l'ionisation de cette acidité déplace l'équilibre, la forme cétolique disparaissant par ionisation. Au-dessus de pH 10,5 l'ionisation des acidités faibles de l'ènediol, mises en évidence par cryoscopie, a un effet inverse et déplace l'équilibre en faveur de l'ènediolate (III). Dans ce cas, les vitesses $\vec{k}$ et $\overleftarrow{k}$ ne sont pas mesurables : le phénomène est pratiquement instantané, à 22°C.

Les pourcentages d'ènediolate ont été déterminés en mesurant l'intensité du courant anodique à l'électrode à goutte.

Action de l'iode. — L'iode réagissant en excès oxyde totalement l'ènediol (III) en (IV) par déplacement d'équilibre; la quantité d'iode consommée correspond à (2×2/3) équiv par molécule d'acide bromopyruvique initiale.

La molécule (IV) se décarboxyle aisément en (V); à pH 1 et à 60°C, la quantité de CO_2 libérée correspond à 2/3 mole CO_2 par mole (I) initiale.

Réaction de (IV) avec la semicarbazide. — Elle fournit la semicarbazone (VI). Son comportement polarographique et spectrophotométrique l'assimile à la disemicarbazone du semialdéhyde mesoxalique, qui précipite d'ailleurs par acidification de la solution au-dessous de pH 1. Cependant, l'excès de semicarbazide réagit sur (I) libéré par l'hydrolyse de (VI) en donnant la semicarbazone déjà décrite. Elle est identifiée dans le filtrat par son polarogramme et par son spectre, à condition de choisir comme agent oxydant de (III) l'eau de brome et non l'iode, les iodures masquant la bande d'absorption à 255 mμ.



L'ensemble de ces expériences confirme la formule (III) attribuée à l'aci-réductone.

La nature β cétonique du cétol tautomère, sera démontrée dans un travail ultérieur.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) D. Sprinson et E. Chargaff, *J. Biol. Chem.*, 164, 1946, p. 417.
(2) S. Ono, M. Takagi et T. Wasa, *C. C. C. C.*, 26, 1961, p. 141.
(3) J. Kuta, *C. C. C. C.*, 21, 1956, p. 697.
(4) R. Brdička et P. Zuman, *C. C. C. C.*, 15, 1950, p. 766.
(5) M. Fleury et P. Souchay, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1472.
(6) E. Waldmann, V. Prey et F. Jelinek, *Monatsh.*, 85, 1954, p. 872.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure atomique de la bromo-2 amino-3 naphtoquinone-1.4.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

La bromo-2 amino-3 naphtoquinone-1.4 de formule chimique $C_{10}O_2H_6NB_5$ cristallise par sublimation sous forme de fines baguettes rouges monocliniques. Les paramètres cristallins mesurés à la chambre de Bragg sont les suivants :

$a = 15,18 \pm 0,02$ Å, $b = 3,93 \pm 0,02$ Å (axe d'allongement du cristal).
$c = 15,92 \pm 0,02$ Å, $\beta = 110^{\circ}$
$V = 893$ Å^3.

Nombre de molécules par maille : 4.

Groupe de symétrie : $P\,2_1/c$.

Les mesures des intensités diffractées ont été effectuées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

Les valeurs approchées des coordonnées de l'atome de brome ont été extraites des projections xOz et $x'yO$ de la fonction de Patterson. La méthode de l'atome lourd appliquée à la première de ces projections a permis d'obtenir les coordonnées x/a et z/c des autres atomes de la structure. Leurs coordonnées y/b ont été déduites de considérations géométriques.

L'affinement à trois dimensions effectué sur ordinateur I. B. M. 1620 a porté sur 958 plans indépendants. Cinq cycles d'affinement portant sur les positions atomiques ont donné pour facteur de reliabilité $R = 0,15$. A ce stade d'affinement le coefficient moyen d'agitation thermique des différents atomes est 3,6 Å^2.

Les coordonnées atomiques sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C_1	0,290	0,000	0,410
C_2	0,195	0,130	0,380
C_3	0,135	0,125	0,420
C_4	0,175	−0,025	0,515
C_5	0,300	−0,300	0,640
C_6	0,390	−0,415	0,675
C_7	0,450	−0,405	0,625
C_8	0,415	−0,265	0,535
C_9	0,325	−0,150	0,500
C_{10}	0,265	−0,165	0,550
O_1	0,340	0,000	0,365
O_4	0,120	−0,030	0,555
$N(H_2)$	0,045	0,245	0,395
Br	0,149	0,300	0,257

Nous poursuivons l'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope ou anisotrope de ces différents atomes.

Les figures 1 et 2 représentent les projections de la structure sur le plan (010) et le plan perpendiculaire à c.

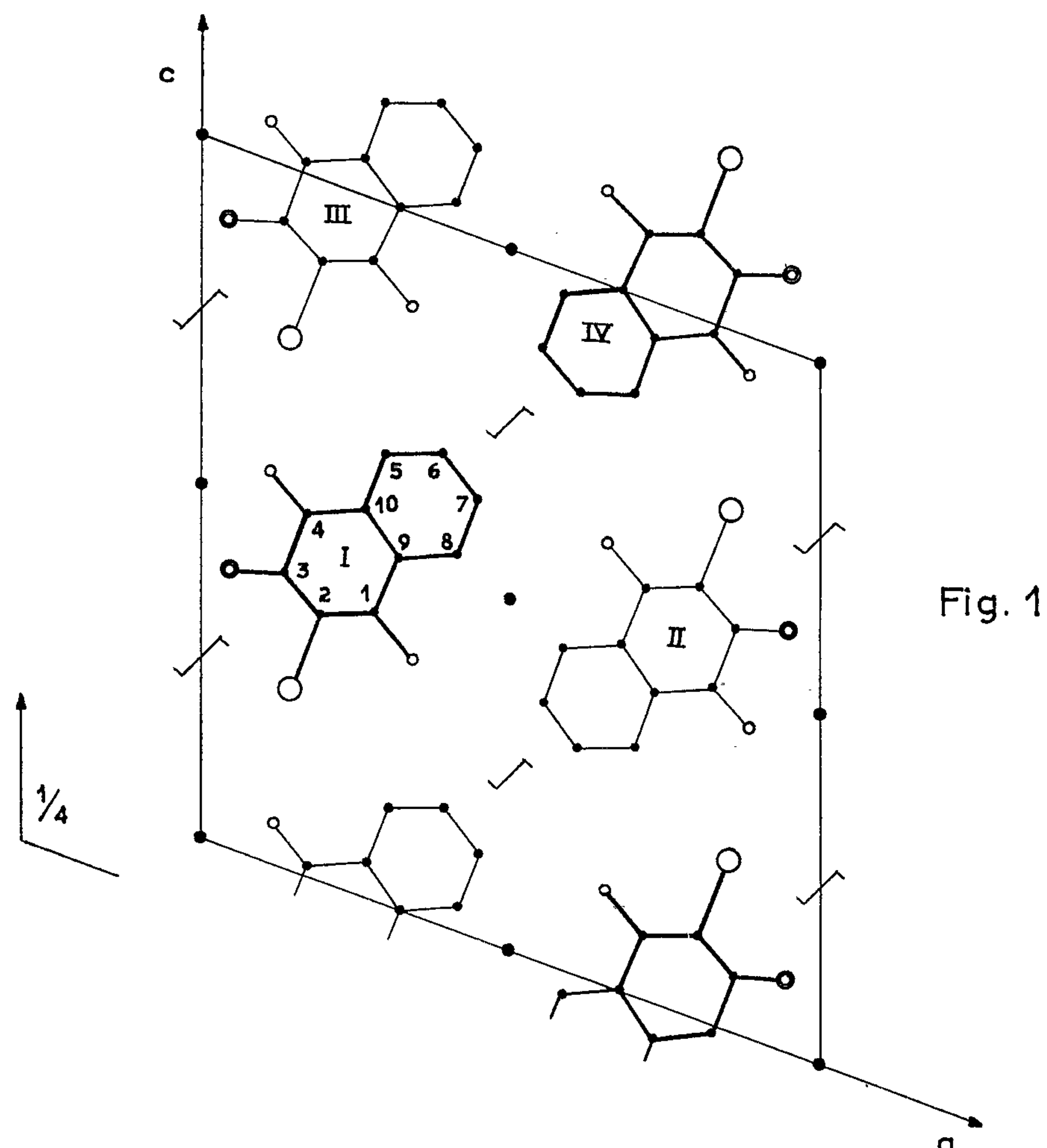


Fig. 1

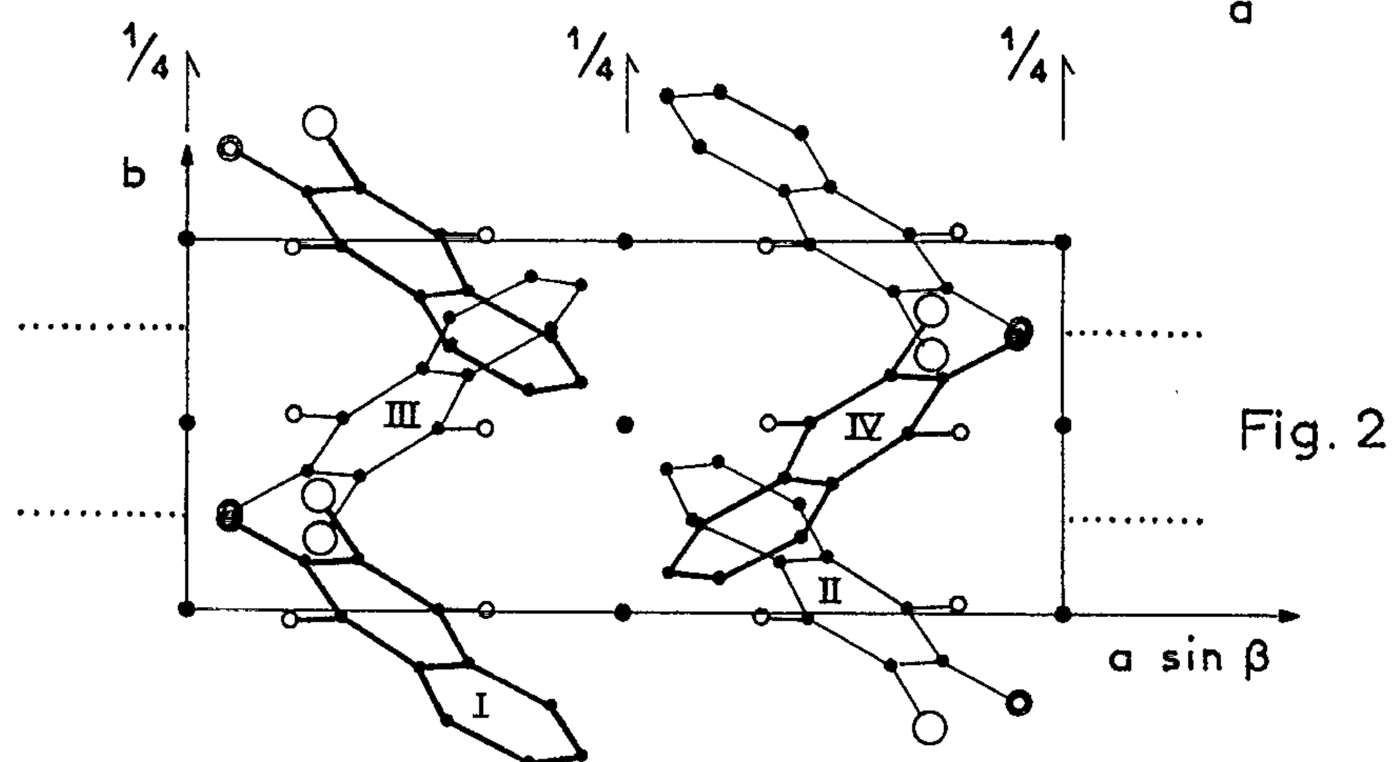


Fig. 2

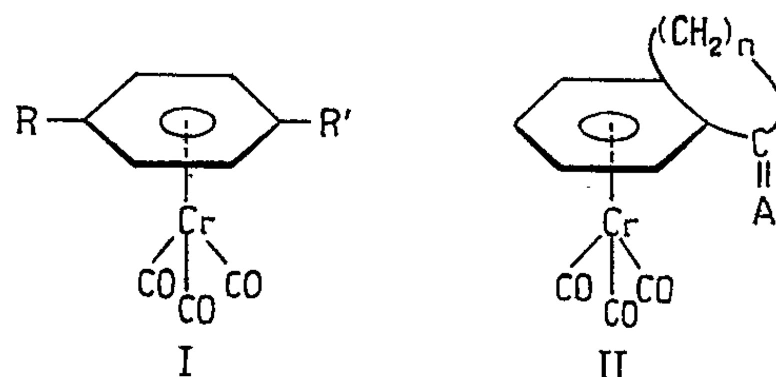
(*) Séance du 1er mars 1965.

(*Laboratoire de cristallographie,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

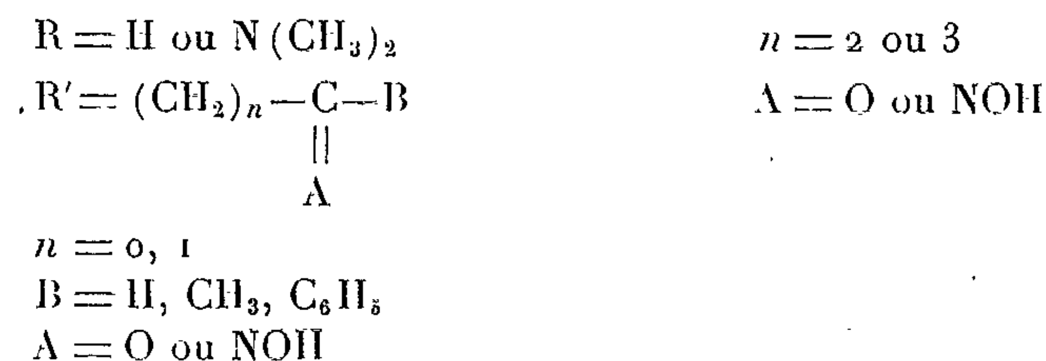
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les produits de condensation du chrome hexacarbonyle et de quelques dérivés carbonylés.* Note (*) de MM. **René Dabard**, **Pierre Fournari** et **Jack Besançon**, transmise par M. Marcel Delépine.

Synthèses et études physicochimiques des produits de condensation du chrome hexacarbonyle et de composés carbonylés. Utilisation des résultats polarographiques à la détermination de la structure de la benzylphénylcétone chrome tricarbonyle.

La recherche de l'influence du groupement $Cr(CO)_3$ sur les caractéristiques polarographiques de composés carbonylés et de leurs oximes nous a conduits à synthétiser des dérivés réductibles des types (I) et (II) :



avec



$R = H$ ou $N(CH_3)_2$
$R' = (CH_2)_n{-}C{-}B$ (C=A)
$n = 0, 1$
$B = H, CH_3, C_6H_5$
$A = O$ ou NOH

$n = 2$ ou 3
$A = O$ ou NOH

La synthèse des composés des types (I) et (II) (avec $A = O$) a été réalisée selon un mode voisin de celui décrit par Nicholls et Whiting [1]. La condensation du chrome hexacarbonyle (0,01 mole) sur le dérivé carbonylé (0,032 mole) est conduite au sein de l'éther diméthylique du diéthylène-glycol (environ 50 ml) et au reflux de ce solvant. Au cours de la réaction le chrome hexacarbonyle se sublime et se condense sur les parois du réfrigérant; il est remis en solution par agitation. Les rendements sont généralement faibles : 20 à 30 %.

Les oximes correspondantes n'ont pu être obtenues par une méthode analogue à la précédente. Elles se préparent par contre facilement par les méthodes habituelles d'oximation : on opère, soit en présence de pyridine, soit en présence de potasse en excès.

Le tableau I rassemble les principales caractéristiques des produits obtenus.

TABLEAU I.

Composés (A = O). Type (I). R.	n.	B.	Produit de départ.	Formule du composé obtenu.	Temps de chauffage (h).	F(°C).	Oximes correspondantes (A = NOH). Formule.	F(°C).
H	0	CH_3	Acétophénone	$C_{11}H_8O_4Cr$	3	82-85	$C_{11}H_9O_4NCr$	131-132
H	0	C_6H_5	Benzophénone	$C_{16}H_{10}O_4Cr$	1 3/4	88	–	–
H	1	CH_3	Méthylbenzylcétone	$C_{12}H_{10}O_4Cr$	2 1/4	53	$C_{12}H_{11}O_4NCr$	159
H	1	C_6H_5	Phénylbenzylcétone	$C_{17}H_{12}O_4Cr$	1 1/4	158	$C_{17}H_{13}O_4NCr$	157
H	0	H	Benzaldéhyde diacétate	–	–	–	$C_{10}H_7O_4NCr$	128
$N(CH_3)_2$	0	H	*p*-aminobenzaldéhyde	$C_{12}H_{11}O_4NCr$	7	143	–	–
Type (II).								
	2	–	Indanone	$C_{12}H_8O_4Cr$	1 1/4	124	–	–
	3		α-tétralone	$C_{13}H_{10}O_4Cr$	2 1/4	128	$C_{13}H_{11}O_4NCr$	173

La synthèse du benzaldéhyde chrome tricarbonyle n'a pu être réalisée par condensation directe du benzaldéhyde et du chrome hexacarbonyle, mais E. Mostardini ([2]) a obtenu le produit recherché par éhydrolyse de l'acétal chrome carbonylé. Nous avons condensé le diacétate du benzaldéhyde avec $Cr(CO)_6$ et obtenu le diacétate correspondant [I, R = H, R' = $CH(OCOCH_3)_2$, $C_{14}H_{12}O_7Cr$, F 105-106°C]. L'hydrolyse acide de ce diacétate conduit au benzaldéhyde chrome tricarbonyle.

Étude polarographique. — Les composés des types (I) et (II) (A = O) sont réductibles à l'électrode à gouttes de mercure. Ils présentent, entre pH 2 et 8, une vague unique dont la hauteur correspond sensiblement à une réduction à 2 F.

L'évolution des polarogrammes des oximes (A = NOH) présente, dans le domaine des pH envisagés, les caractéristiques signalées par P. Souchay et S. Ser ([3]) : vague unique en milieu acide et vague en S en milieu neutre.

Le tableau II indique, à pH 4,2, les valeurs des potentiels de demi-vague (en volts E. C. S.) de quelques-uns des composés étudiés.

TABLEAU II.

Composés.	(I, R=H) R'=—C(=A)—C_3H.	R'=—C(=A)—C_6H_5.	R'=—CH_2—C(=A)—C_6H_5.	(II) n = 2.	(II) n = 3.
A=O	-1,03	–0,95	–1,30	–1,13	–1,09
A=NOH	1,06	–	–1,06	–	–1,05

La comparaison des valeurs des $E_{1/2}$ des cétones chrome carbonyle et de celles des cétones benzéniques et ferrocéniques correspondantes permet un classement de l'électronégativité des groupements ferrocényl, phényl et phényl chrome carbonylé.

La séquence d'électronégativité observée est la suivante :

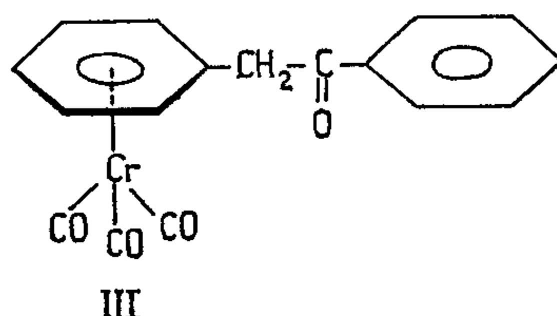
ferrocényl < phényl < phényl chrome tricarbonyle.

D'autre part, l'étude comparative des $E_{1/2}$ montre que :

— lorsque le carbonyle est lié directement à un noyau benzénique porteur du groupe $Cr(CO)_3$, le $E_{1/2}$ observé est, en valeur absolue, inférieur de 0,2 à 0,4 V à celui de la cétone aromatique de départ;

— dans le cas contraire, les $E_{1/2}$ des deux cétones sont très voisins.

La très faible différence des $E_{1/2}$ (0,02 V) observée pour la benzylphénylcétone et la benzylphénylcétone chrome tricarbonyle permet de proposer pour cette dernière la structure (III).



III

Étude spectroscopique. — Les spectres infrarouges des composés chrome tricarbonyle présentent tous, deux ou trois bandes d'absorption entre 1870 et 1980 cm^{-1}. Ces bandes semblent caractéristiques du groupement $Cr(CO)_3$ ([4]).

Comme l'indique le tableau III, les spectres ultraviolets montrent une forte bande d'absorption dans la région de 3100-3200 Å.

TABLEAU III.

	(I, R=H)				(II)	
Composés.	R'=H.	$R'=-CH_2-CO-C_6H_5$.	$R'=-COCH_3$.	$R'=-COC_6H_5$.	$n=2$.	$n=3$.
λ_{max} (Å).....	3125	3132	3225	3250	3212	3225
ε_{max}.......	8200	9100	8600	8060	8800	9060

La comparaison des valeurs des λ_{max} figurant au tableau III montre que lorsque le groupement $>C=O$ est lié directement au cycle porteur de $Cr(CO)_3$ on observe un effet bathochrome important. Cet effet peut être attribué à une conjugaison du carbonyle et des CO de $Cr(CO)_3$ ([5]).

Des caractéristiques analogues ont déjà été observées dans les spectres de composés analogues à ceux que nous avons étudiés [([5]), ([6])].

(*) Séance du 22 février 1965.

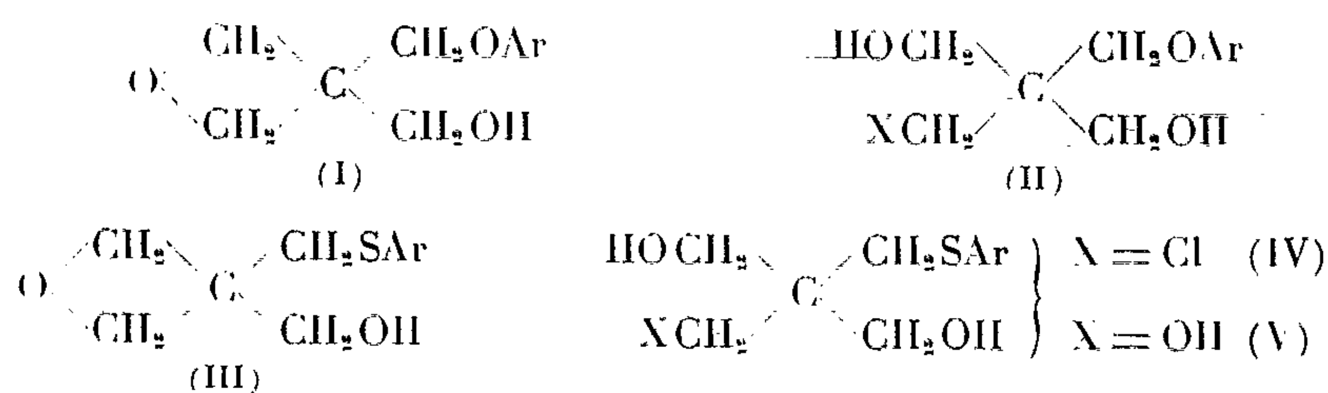
([1]) B. Nicholls et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 551.
([2]) E. Mostardini, F. Calderazzo et R. Ercoli, *Chim. e Ind.*, 42, 1960, p. 1231.
([3]) P. Souchay et S. Ser, *J. Chim. Phys.*, 49, 1956, p. 172.
([4]) R. D. Fischer, *Ber.*, 93, 1960, p. 165.
([5]) R. T. Lundquist et M. Cais, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1167.
([6]) R. Ercoli et A. Mangini, *Ricerca Scientifica*, 28, 1958, p. 2135.

(*Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon et Laboratoire de Chimie organique E, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques thio-éthers dérivés du penta-érythritol.* Note (*) de MM. **Jean Cheymol**, **Pierre Chabrier**, Mmes **Jacqueline Seyden-Penne** et **Catherine Schaal**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent la préparation de nouveaux thio-éthers-oxétannes dérivés du penta-érythritol. Ils étudient l'action de l'acide chlorhydrique, l'hydrolyse et l'action de $LiAlH_4$ sur ces composés et montrent que le nickel de Raney, en milieu alcoolique, permet de passer aux dérivés méthylés correspondants.

Dans un récent Mémoire ([1]), nous avons montré que les éthers arylés dérivés du penta-érythritol, de formules générales (I) et (II), manifestaient des propriétés fongistatiques intéressantes. Nous nous sommes proposé de déterminer à ce dernier titre les propriétés des thio-éthers (III), (IV) et (V).



Dans cette Note, nous décrirons la synthèse et quelques propriétés chimiques des thio-éthers (III), (IV) et (V).

Préparation. — Le point de départ de ces synthèses est le bromométhyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétanne (VI), obtenu selon ([2]) (l'appellation oxétanne figure dans le *Ring Index*).

Si, comme dans le cas des éthers ([3]), on fait réagir un excès de thiophénate alcalin sur l'oxétanne (VI), même sous azote il se forme une proportion notable de diaryl-dithio-éther (VII), difficilement séparable par distillation de l'arylthiométhyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétanne (III).



Nous opérons donc en milieu alcoolique au reflux, sous azote, en présence d'un léger excès de dérivé bromé (VI), par rapport au thiophénate alcalin mis en jeu. On obtient alors, avec de bons rendements, les composés cherchés (III) dont les constantes sont portées dans le tableau.

Action de l'acide chlorhydrique sur les oxétannes (III). — De même que pour les éthers oxétannes (I) ([1]), l'acide chlorhydrique dans le dioxanne aqueux à froid ouvre l'hétérocycle : on obtient ainsi les arylthiométhyl-2 chlorométhyl-2 propanediols-1.3 (IV) dont les constantes figurent dans le tableau.

Hydrolyse acide des oxétannes (III). — Par action du dioxanne aqueux à chaud en présence d'un acide dont l'anion est peu nucléophile tel que H_2SO_4, les oxétannes (III) conduisent après 9 h de reflux, aux arylthiométhyl-2 hydroxyméthyl-2 propanediols-1.3 (V).

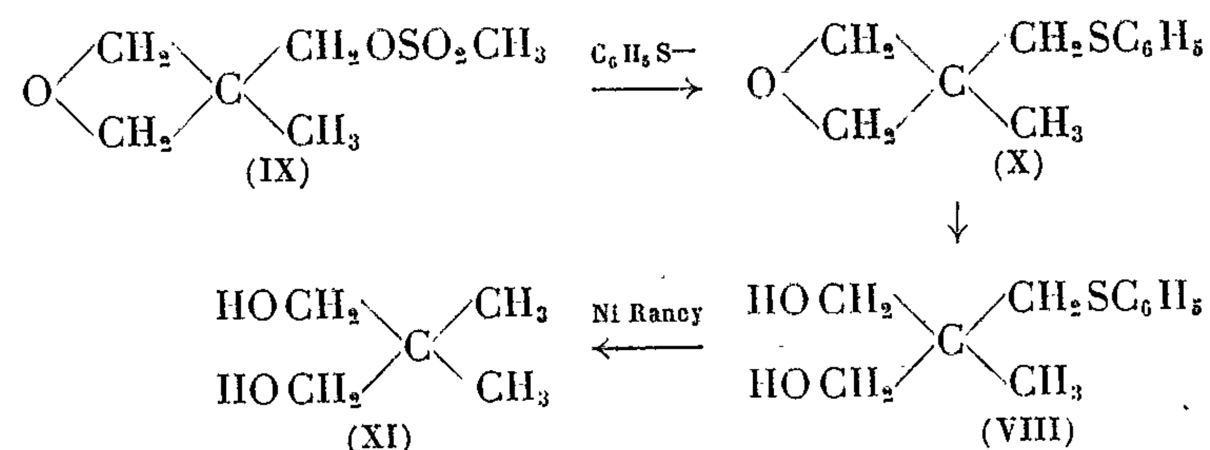
Les fonctions alcool primaire des polyols (IV) et (V) sont aisément caractérisables sous forme de paratoluènesulfonates.

En infrarouge, seuls les oxétannes (III) présentent une bande à 980 cm^{-1}.

Ar.	$O(CH_2)_2C(CH_2SAr)(CH_2OH)$ (III) F ou É (°C).	$(ClCH_2)(HOCH_2)C(CH_2SAr)(CH_2OH)$ (IV) F ou É (°C).	$(HOCH_2)_2C(CH_2SAr)(CH_2OH)$ (V) F (°C).
C_6H_5	$É_{0,05}$ 141-142	$É_{0,05}$ 148	70
$C_6H_4—CH_3$ (*o*)	$É_{0,1}$ 153	F 57	54
$C_6H_4—CH_3$ (*m*)	$É_{0,05}$ 134	-	49
$C_6H_4—CH_3$ (*p*)	$É_{0,05}$ 130	F 68	98
$C_6H_4—NO_2$ (*p*)	F 79	F 94	138
$C_6H_4—Cl$ (*p*)	$É_{0,05}$ 151	F 102	101
$C_6H_2Cl_3$ (2.4.5)	F 51	F 86	130
C_6Cl_5	F 148	F 142	165
$C_{10}H_7$-β	F 74	F 68	87

Action de l'hydrure de lithium aluminium sur le phénylthiométhyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétanne. — Comme l'éther correspondant (I, $Ar = C_6H_5$) [4], le phénylthiométhyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétanne (III, $Ar = C_6H_5$) est transformé par action de $LiAlH_4$, dans le T. H. F. au reflux, en phénylthiométhyl-2 méthyl-2 propanediol-1.3 (VIII) (F 102°). Ce composé, peut également être préparé en faisant agir le thiophénate de sodium dans l'éthanol sur le méthanesulfonate d'hydroxyméthyl-3 méthyl-3 oxétanne (IX), puis en hydrolysant en milieu acide l'oxétanne intermédiaire (X).

Les composés obtenus par les deux voies sont identiques (point de fusion mélangé).



La désulfuration du thio-éther (VIII), en milieu alcoolique au reflux, par le nickel de Raney préparé à froid, conduit au néopentylglycol (XI), tandis que le thioéther (V, $Ar = C_6H_5$) donne le triméthylol-1.1.1 éthane.

Le cours de ces réactions est suivi par chromatographie en couche mince.

Le nickel préparé selon *Organic Syntheses* (5) se montre sans action sur (VIII).

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, J. SEYDEN-PENNE, C. et M. MOREAU, *Ann. Pharm. franç.*, 22, 1964, p. 595.

(2) C. H. ISSIDORIDES et coll., *J. Org. chem.*, 21, 1956, p. 997.

(3) P. PIGANIOL, J. CHEYMOL, J. SEYDEN-PENNE et P. CHABRIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 255.

(4) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, J. SEYDEN-PENNE et A. M. SOMMY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1951.

(5) *Organic Syntheses*, Collect., III, Wiley and Sons, New York, 1955, p. 181.

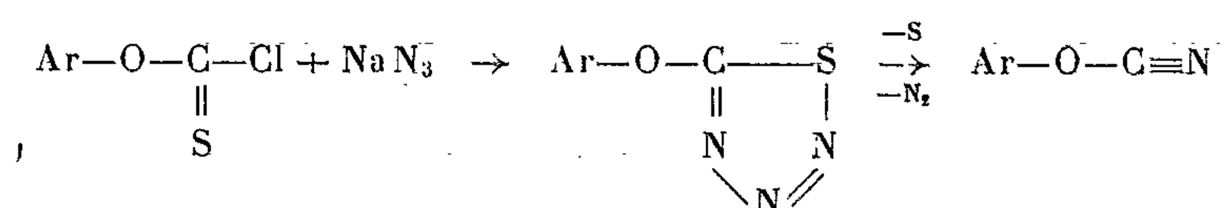
(*Institut de Pharmacologie*
de la Faculté de Médecine de Paris, C. N. R. S.,
21, *rue de l'École de Médecine, Paris*, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le cyanate de phényl-4 phényle ou cyanato-4 biphényle.* Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

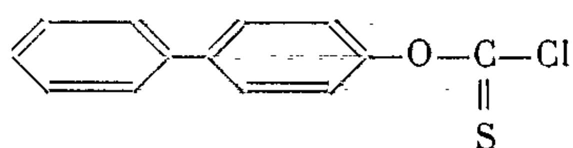
Préparation du cynanate de phényl-4 phényle par thermolyse du *p*-phényl-phénoxy-5 thio-1 triazole-2.3.4 et étude de ses propriétés.

Une publication récente de E. Grigat et R. Putter [1] sur la *Chimie des esters cyaniques*, signalant entre autres la préparation du cyanato-4 biphényle F 50°C, par leur méthode de condensation des phénols avec les halogénures de cyanogène, nous pensons utile d'exposer ci-après les résultats d'un travail effectué dans notre laboratoire sur le même cyanate à la suite des recherches sur les esters cyaniques du diphényl-2.6 et du triphényl-2.4.6 phénol qui ont fait l'objet de deux Notes précédentes [2].

Nous avons obtenu le cyanate de phényl-4 phényle F 62°C, et non 50°C, en appliquant la méthode employée par D. Martin [3] pour préparer le cyanate de phényle; cette méthode consiste à décomposer par thermolyse un aroxy-thiotriazole résultant de l'action d'azoture de sodium sur le chlorothiométhanoate d'aryle correspondant :



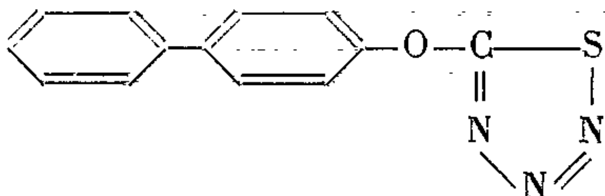
Mode opératoire. — *a. Chlorothiométhanoate de p-diphényle.*



A une solution de 11,5 g (0,1 mol-g) de thiophosgène dans 200 ml d'éther anhydre on ajoute par petites quantités et sous forte agitation 19,2 g (0,1 mol-g) de *p*-phénylphénate de sodium sec, vers 30°C. On continue l'agitation pendant 3 h à cette température, puis on évacue le solvant sous vide et l'on extrait le résidu par l'éther de pétrole à ébullition (É 40-70°C). Par refroidissement de cette solution, on obtient des microcristaux incolores fondant à 82°C (Rdt 85 %).

Analyse : $C_{13}H_9ClOS$, calculé %, C 62,78; H 3,64; Cl 14,26; S 12,9; trouvé %, C 62,72; H 3,75; Cl 14,21; S 13,0.

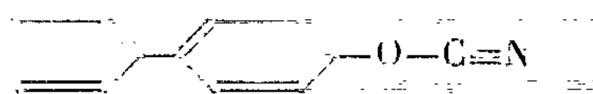
b. p-phényl-phénoxy-5 thio-1 triazole-2.3.4 :



2,6 g (0,04 mol-g) d'azoture de sodium sont dissous dans 24 ml d'eau et 16 ml d'acétone; à cette solution maintenue à — 5°C on ajoute goutte à goutte et sous forte agitation une solution de 9,9 g (0,04 mol-g) de chlorothiométhanoate de *p*-diphényle dans 25 ml d'acétone. Après 1 h d'agitation, on ajoute 24 ml d'eau; il se forme un précipité qu'on essore et qu'on sèche vers 5°C dans un dessicateur contenant du pentoxyde de phosphore. Le *p*-phénylphénoxythiotriazole ainsi obtenu fond à 102-104°C en se décomposant violemment. Rendements quantitatifs.

Analyse : $C_{13}H_9N_3OS$, calculé %, C 61,15; H 3,56; N 16,46; trouvé %, C 60,95; H 3,61; N 15,99.

c. Cyanate de phényl-4 phényle :

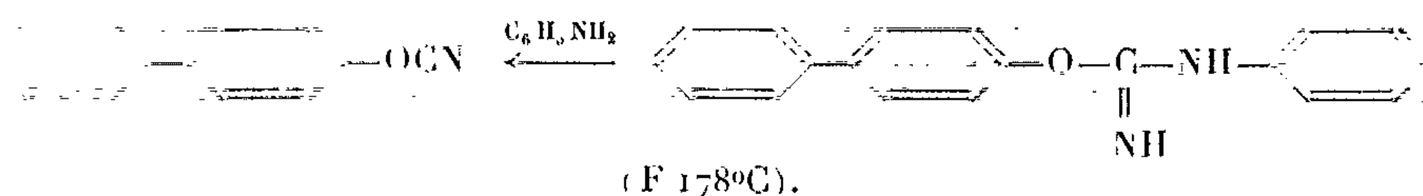


Le *p*-phénylphénoxythiotriazole, précipité comme précédemment de sa solution acétonique, est extrait au benzène et la solution benzénique séchée sur le chlorure de calcium anhydre, est abandonnée pendant 8 h à 18°C. La thermolyse étant alors complète, on filtre le soufre, évacue le benzène sous vide et purifie le cyanate obtenu, insoluble dans l'éther de pétrole, par cristallisation dans un mélange de tétrachlorure de carbone et d'éther de pétrole. F 62°C.

Analyse : $C_{13}H_9NO$, calculé %, C 80,0; H 4,65; N 7,17; trouvé %, C 79,93; H 4,70; N 7,27.

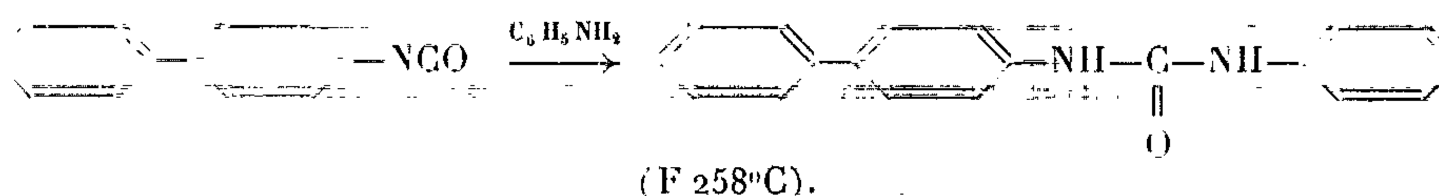
Le cyanate de phényl-4 phényle, chauffé en solution toluénique avec une quantité stœchiométrique d'aniline donne naissance à l'isourée disubstituée correspondante avec des rendements quantitatifs.

Dans les mêmes conditions, l'isocyanate correspondant F 56°C, composé soluble dans l'éther de pétrole, conduit à une urée disubstituée asymétrique :



(F 178°C).

Analyse : $C_{19}H_{16}N_2O$, calculé %, C 79,15; H 5,59; N 9,71; trouvé %, C 78,96; H 6,0; N 9,70.

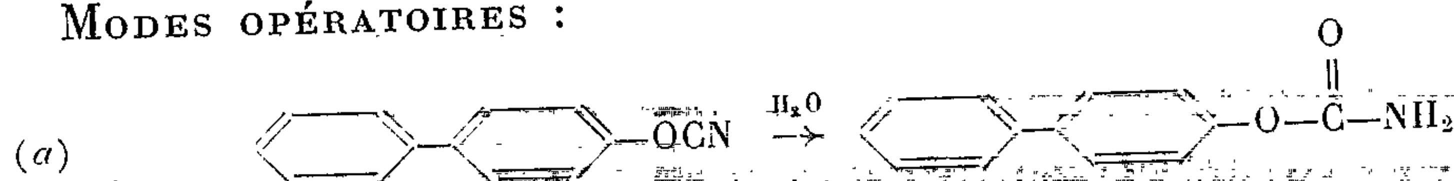


(F 258°C).

Analyse : trouvé %, C 78,8; H 5,49; N 10,0.

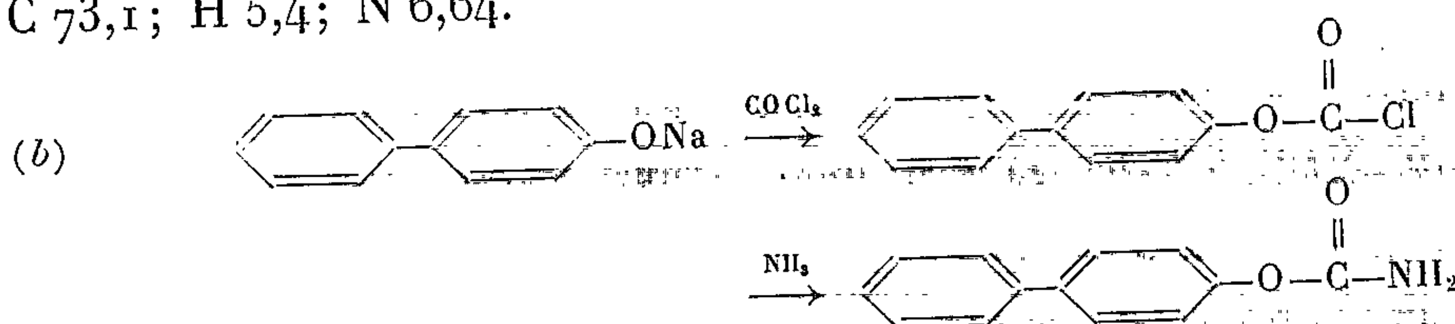
Le cyanate de phényl-4 phényle a été hydraté en un carbamate que nous avons préparé aussi par action d'ammoniac sur le chlorométhanoate de phényl-4 phényle :

MODES OPÉRATOIRES :

(*a*) 

1 g de cyanate de phényl-4 phényle est chauffé au bain-marie pendant 15 mn avec 10 ml d'acide sulfurique à 25 %, le mélange huileux est ensuite versé sur de l'acide sulfurique concentré. Le produit solide qui en résulte est essoré, lavé d'abord avec une solution de carbonate de sodium pour éliminer les petites quantités de *p*-phénylphénol formé, ensuite avec de l'eau jusqu'à neutralité. On le sèche sous vide sulfurique et le recristallise dans le benzène, F 192°C.

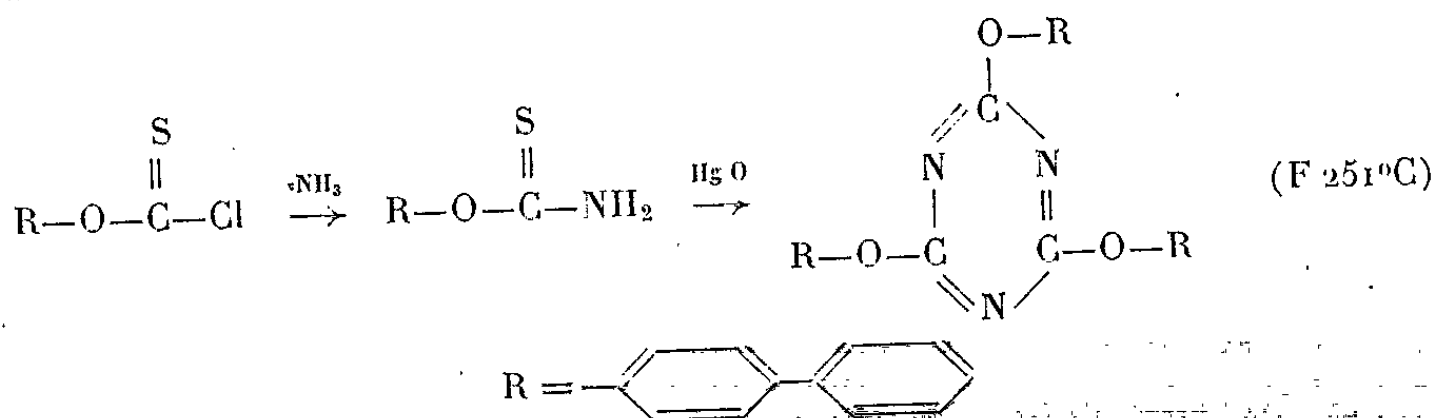
Analyse : $C_{13}H_{11}NO_2$, calculé %, C 73,30; H 5,21; N 6,57; trouvé %; C 73,1; H 5,4; N 6,64.

(*b*) 

1. Dans une solution toluénique d'oxychlorure de carbone à 20 % (0,11 mol-g), on ajoute en 1 h sous forte agitation, vers 30°C, 0,1 mol-g de *p*-phénylphénate de sodium; on agite pendant 3 h puis on élimine le solvant sous pression réduite. Le résidu est extrait à l'éther de pétrole à ébullition (É 40-70°C). Par refroidissement de cette solution dans la neige carbonique, on obtient 70 % de chlorométhanoate de phényl-4 phényle, F 35°C et 10 % de carbonate neutre de *p*-biphényle $C_6H_5—C_6H_4—O—C(=O)—O—C_6H_4—C_6H_5$, F 191°C.

2. On dissout 1 g de chlorométhanoate de biphényle dans 50 ml d'éther anhydre. Dans cette solution on fait passer à température ordinaire un courant d'ammoniac. On évacue le solvant, lave le résidu à l'eau puis le recristallise dans le benzène (rendements quantitatifs).

Le chlorothiométhanoate de phényl-4 phényle est transformé par l'ammoniac en aminothiométhanoate F 210°C qui, traité par l'oxyde de mercure en milieu de toluène à ébullition, conduit, non pas à l'ester cyanique mais directement au triester de l'acide cyanurique :



Analyse : $(C_{13}H_9NO)_3$; calculé %, C 80,0; H 4,65; N 7,17; trouvé %, C 79,34; H 5,01; N 7,29.

Ce triester se forme d'ailleurs par simple action du chlorure d'aluminium anhydre sur le cyanate de phényl-4 phényle à 150°C ou encore par action d'un excès de phényl-4 phénate de sodium sur le chlorure de cyanuryle en milieu acétonique.

Le spectre d'absorption dans l'infrarouge du cyanate de phényl-4 phényle présente à 1185 cm^{-1} une bande caractéristique du pont éther phénolique —C—O—C—; cette bande n'existe pas dans le spectre de l'isocyanate de phényl-4 phényle. Cyanate et isocyanate présentent, par contre, les mêmes bandes fortes caractéristiques des liaisons —O—C≡N et —N=C=O à 2 240 et 2 270 cm^{-1}.

Le spectre dans l'ultraviolet du cyanate vrai en solution chloroformique présente son maximum d'absorption à 251 mμ (ε = 19 200) alors que celui de l'isocyanate de *p*-biphényle est observé à 263 mμ (ε = 22 800). Le passage de la structure isocyanate à la structure cyanate se manifeste donc dans ce cas par un effet hypsochrome de 12 mμ, du même ordre que celui qui a été observé par Martin (11 mμ) en passant de l'isocyanate au cyanate vrai de phényle. Cet effet correspond à la disparition de la conjugaison de la double liaison N=C avec celles des noyaux aromatiques.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) E. Grigat et R. Putter, *Ber.*, 97, 1964, p. 3012.

(2) M. Hedayatullah et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4029 et 258, 1964, p. 606.

(3) D. Martin, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 303 et *Ber.*, 97, 1964, p. 2689.

Conservatoire National des Arts et Métiers,
(Laboratoire de Chimie tinctoriale,
292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques dérivés de la triméthyl-4.4.10 trans décaline.* Note (*) de Mme **Geneviève Defaye**, présentée par M. Paul Pascal.

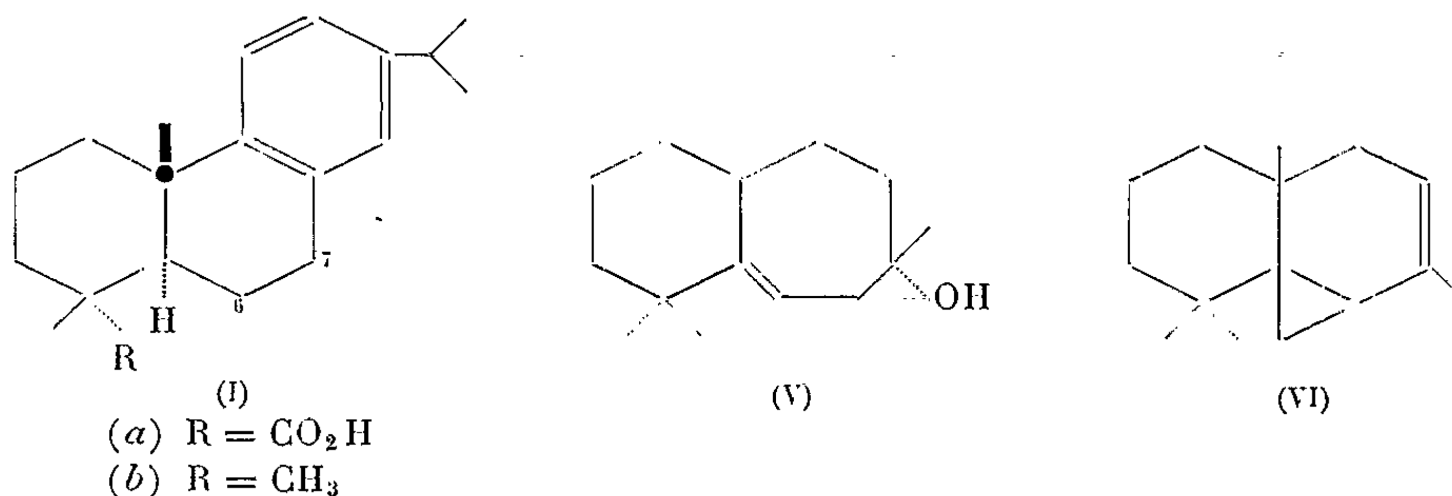
L'addition du diborane sur la triméthyl-4.4.10-Δ^5-octaline et sur la triméthyl-4.4.10-Δ^5-octalone-7 permet d'accéder à des dérivés de la décaline correspondante de série *trans*.

Au cours d'une étude du noyau B de l'acide déhydroabiétique (I*a*) et du carbure correspondant (I*b*) nous avons obtenu des dérivés possédant des substituants (des fonctions oxygénées) en position 6 et 7 ([1]). Dans le but de vérifier l'influence du noyau benzénique nous avons été conduit à étudier un modèle plus simple : la triméthyl-4.4.10 *trans* décaline (II).

L'acide déhydroabiétique possédant un enchaînement des cycles A et B *trans* il nous fallait obtenir des analogues en série *trans*.

Cette étude nous a permis d'isoler quelques produits nouveaux que nous décrivons dans cette Note.

Notre point de départ fut la méthyl-10-Δ^4-octalone-3 (III) qui conduit à la triméthyl-4.4.10-Δ^5-octalone-7 (IV). Cette cétone a servi d'intermédiaire dans la synthèse du widdrol (V) ([2]) et du thuyopsène (VI) ([3]).

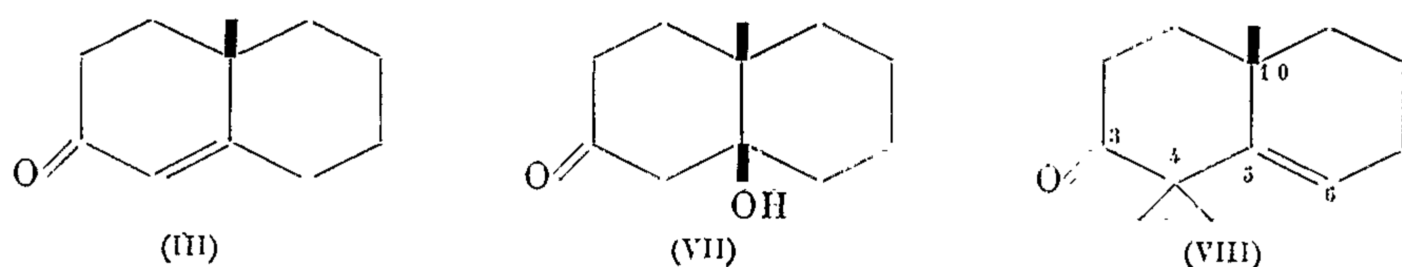


(I) (V) (VI)

(*a*) R = CO_2H

(*b*) R = CH_3

La condensation de la méthylvinylcétone et de la méthyl-2 cyclohexanone selon les conditions décrites par Johnson et coll. ([4]) pour la cyclohexanone conduit à un mélange de méthyl-10-Δ^4-octalone-3 (III) (semicarbazone F 205°) et d'hydroxy-5 méthyl-10 décalone-3 (VII) [F 122° litt. ([5]) F 124-125°]. La stéréochimie *cis* de ce cétol vient d'être démontrée ([6]). Ce cétol se déshydrate facilement par l'acide oxalique dans le toluène en cétone (III) qui est ainsi obtenue avec un rendement de 68 %.



(III) (VII) (VIII)

Une méthylation de la cétone (III) selon Woodward [7] conduit à la triméthyl-4.4.10-Δ^5-octalone-3 (VIII) qui est réduite selon la méthode de Huang-Minlon [8] en triméthyl-4.4.10-Δ^5-octaline (IX).

La réduction de la tosylhydrazone de (VIII) par le borohydrure de sodium [9] a laissé le produit inchangé. Tosylhydrazone F 153°. Analyse : $C_{20}H_{28}O_2SN_2$ calculé %, C 66,63; H 7,80; N 7,74; trouvé %, C 66,91; H 7,59; N 7,84.

L'hydroboration de la double liaison de (IX) [10] nous a conduit après oxydation à un alcool (X) (l'oxydation du borane primitivement formé nécessite l'ébullition dans l'éther). Cet alcool est purifié par chromatographie sur alumine et obtenu avec un rendement de 75 %.

F 62° (sublimé). Analyse : $C_{13}H_{24}O$, calculé %, C 79,53; H 12,32; O 8,15; trouvé %, C 79,33; H 12,36; O 7,90.

p-nitrobenzoate F 106-107°. Analyse : $C_{20}H_{27}O_4N$, calculé %, C 69,54; H 7,88; N 4,06; trouvé %, C 69,85; H 8,00; N 4,05.

Le spectre de R. M. N. de l'alcool (X) présente un multiplet assez large (de l'ordre de 25 c/s) à $\delta = 3,89.10^{-6}$ dû au proton en position 6; les pics méthyles sont à 0,92, 0,99 et $1,10.10^{-6}$.

L'addition du diborane sur une double liaison se fait avec approche du réactif par la face la moins encombrée de la molécule nous pensons que cette attaque a eu lieu par le côté α et avoir obtenu ainsi l'alcool 6 α.

Le triméthyl 4.4.10 *trans* décalol-6 est oxydé par le réactif de Jones en cétone (XI). Cette cétone présente en infrarouge une bande carbonyle à 1710 cm^{-1}. Son spectre de R. M. N. présente deux pics pour les méthyles à 0,93 et 1,19 (six protons). 10^{-6}.

Tosylhydrazone F 126°. Analyse : $C_{20}H_{30}O_2SN_2$, calculé %, C 66,27; H 8,34; N 7,73; trouvé %, C 66,04; H 8,34; N 7,58.

Nous avons voulu vérifier la stéréochimie de la décalone ainsi obtenue. Par réduction selon la méthode de Huang-Minlon de (XI) nous obtenons un carbure (II). Nous avons comparé ce carbure au produit d'hydrogénation catalytique de la triméthyl-4.4.10-Δ^5-octaline (IX). Les deux produits sont identiques : $É_{11}$ 102-105° [litt. [11] E_{17} 105-110°], même R_f par chromatographie sur gel de silice.

Par hydrogénation de triméthyl-4.4.10-Δ^5-octalone substituée sur les noyaux on obtient la trans décalone correspondante [[11], [12]].

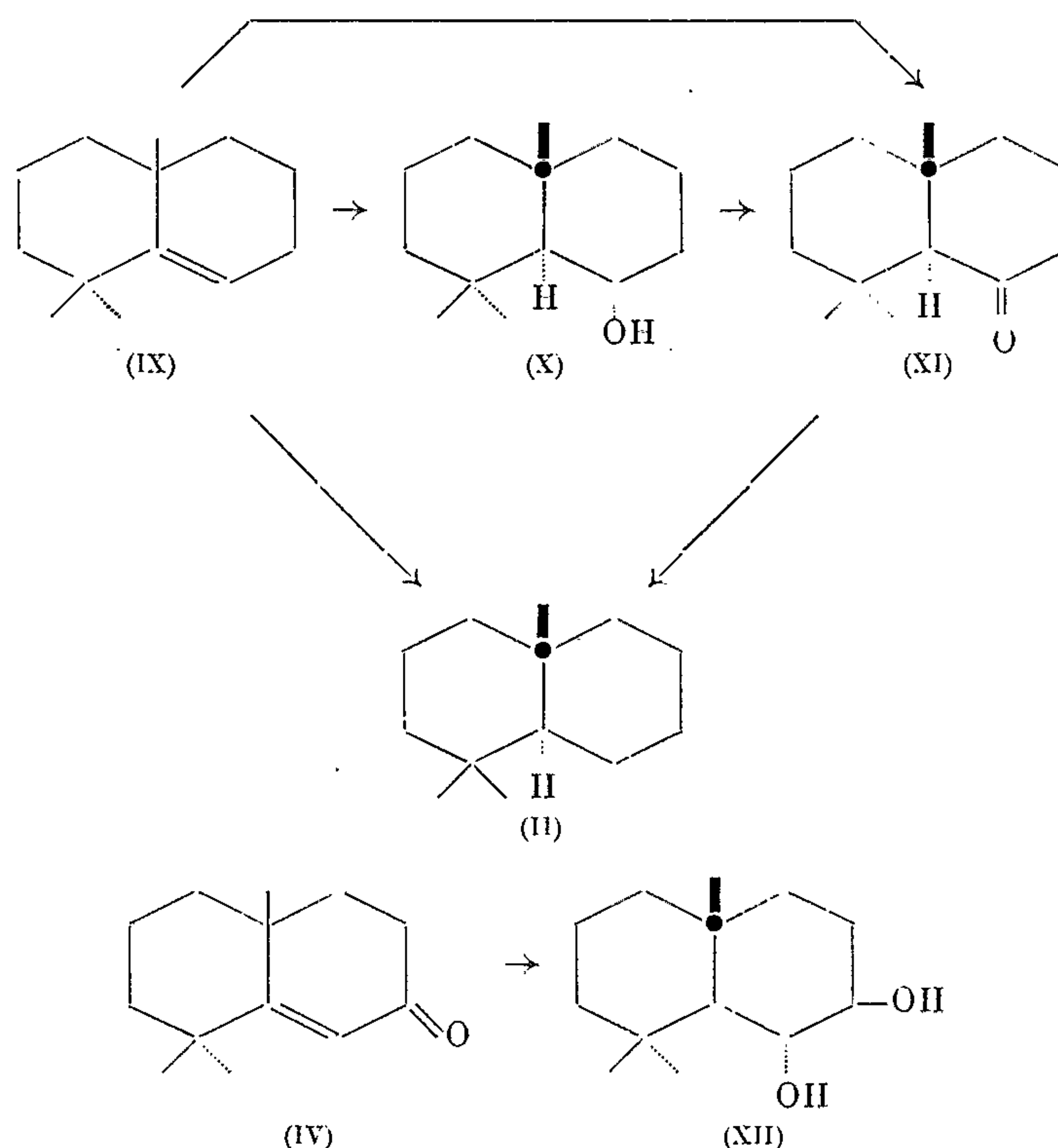
La cétone (XI) appartient bien à la série de la *trans* décalone.

Le passage direct de l'octaline (IX) à la cétone (XI) est possible par oxydation directe du borane formé par l'anhydride chromique en milieu sulfurique dans l'éther [13] il n'est pas nécessaire d'isoler l'alcool (X).

L'oxydation chromique dans l'acide acétique du carbure (IX) fournit la cétone (IV) [3].

L'hydroboration de cette cétone donne un diol (XII).

F 65°. Analyse : $C_{13}H_{24}O_2$, calculé %, C 73,53; H 11,39; trouvé %, C 73,25; H 11,57.



Le spectre de R. M. N. présente un pic à 1.10^{-6} (six protons) et un pic à $1{,}13.10^{-6}$ (trois protons) :

Nous avons attribué à ce composé la stéréochimie 6α-7β. En effet par analogie avec l'hydroboration du carbure (IX) l'addition du diborane suivie d'oxydation doit conduire à l'alcool en position α. D'autre part la réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium de la cétone (IV) conduit à 95 % d'alcool en position 7β (et 5 % d'alcool 7α). Dans la réduction d'une cétone le diborane agit de façon analogue aux hydrures, nous devons avoir un alcool 7β. Dans ce cas nous sommes en présence d'un diol trans diéquatorial.

Le spectre infrarouge confirme cette structure : en solution 0,005 M nous avons deux pics, l'un à 3565 cm^{-1} (OH associé) et l'autre à 3 600 cm^{-1} (OH libre). L'alcool (X) dans les mêmes conditions présente un seul pic à 3 605 cm^{-1}. Les α-diols trans diéquatoriaux présentent une bande d'association, le *trans* cyclohexane diol-1.2 présente aussi deux bandes avec un $\Delta\nu$ de 33 cm^{-1}, dans notre cas le $\Delta\nu$ est de 35 cm^{-1}.

De plus, on trouve dans le spectre de R. M. N. un triplet à $3{,}42.10^{-6}$ (J = 10 c/s) qui est dû au proton axial en position 6, couplé avec les deux protons axiaux en position 5 et 7. Le proton en 7 donne un multiplet à $3{,}57.10^{-6}$.

Nous poursuivons l'étude de ces dérivés.

(*) Séance du 22 février 1965.
(1) G. Defaye-Duchateau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1469.
(2) C. Enzell, *Tetrahedron Letters*, 5, 1962, p. 185.
(3) W. Dauben et A. Ashcraft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3673.
(4) W. Johnson, J. Korst, R. Clément et J. Dutta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 614.
(5) H. Henbest et J. Mc Entee, *J. chem. Soc.*, 1961, p. 4478.
(6) J. Marshall et W. Fanta, *J. org. Chem.*, 29, 1964, p. 2501.
(7) R. Woodward, A. Patchett, D. Barton, D. Ives et R. Kelley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2852.
(8) Huang-Minlon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.
(9) L. Cagloti et M. Magi, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1129.
(10) H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5694.
(11) B. Gaspert, T. Halsall et D. Willis, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 624.
(12) J. Cocker et T. Halsall, *J. chem. Soc.*, 1957, p. 3441.
(13) H. C. Brown et C. Garg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2952.

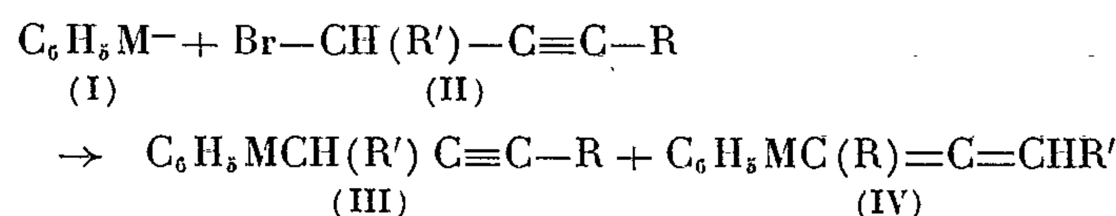
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés propargyliques, alléniques et diacétyléniques des éléments de la colonne* (VI *b*). Note (*) de M. **Guy Pourcelot**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction des olates des éléments de la colonne (VI *b*) sur les bromures du type propargylique a été étudiée et la structure des produits propargyliques et alléniques obtenus déterminée. La réaction de Chodkiewicz a été appliquée aux composés propargyliques et la décomposition, en milieu basique des alcools diacétyléniques résultants examinée. La prototropie des composés mono et diacétyléniques formés est discutée.

Dérivés propargyliques et alléniques. — L'isomérisation des composés propargyliques du type (III) en composés alléniques (V) correspondants a été décrite dans une première Note [1] pour M = S. Nous avons dès 1962 [2] généralisé cette isomérisation pour M = O, S, Se et Te. Sur l'isomérisation des éthers propargyliques, signalons les travaux récents de H. Normant [3] et J. F. Arens [[4], [5]].

La réaction des phénates, thiophénates, etc. (I) avec les bromures du type propargylique (II) peut conduire, suivant la nature de l'hétéroatome et celle du bromure, soit à la formation exclusive des composés propargyliques (III), soit au mélange de ces composés (III) avec leurs isomères alléniques (IV).



$$\underset{(I)}{C_6H_5M^-} + \underset{(II)}{Br-CH(R')-C\equiv C-R} \rightarrow \underset{(III)}{C_6H_5MCH(R')C\equiv C-R} + \underset{(IV)}{C_6H_5MC(R)=C=CHR'}$$

La réaction du dérivé alcalin (I) effectuée vers 30° en solution alcoolique (en présence d'un léger excès de C_6H_5MH) pour M = O, S et Se, fournit principalement le dérivé propargylique (III). On observe seulement des traces du dérivé allénique (IV) (tableau I) :

Tableau I.

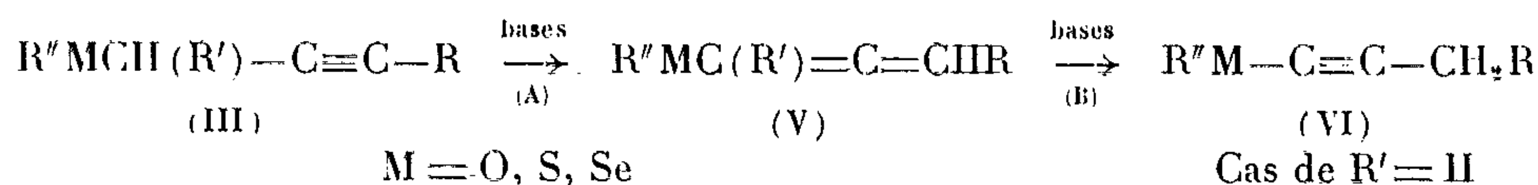
			Proportions %	
R.	R' (**).	M.	Propargylique (III).	Allénique (IV).
H	H	O	100	0
H	CH_3	O	99	1
H	H	S	100	0
H	CH^3	S	98-98,5	1-1,5
CH_3	H	S	100	0
H	H	Se	96-98	2-4
H	CH_3	Se	95-96	4-5
H	H	Te (*)	25	75
H	CH_3	Te (*)	12	88

(*) Réaction de $C_6H_5TeMgBr$ à 30° (obtenu par telluration de C_6H_5MgX) sur les halogénures propargyliques (II).

(**) Le bromure propargylique ramifié (II) (R = H, R' = CH^3) peut contenir jusqu'à 4 % d'isomère allénique linéaire ne participant pas à la réaction.

Il apparaît donc que la réaction a principalement le caractère d'une substitution SN_2 alors que la formation des composés alléniques linéaires (IV) s'explique par une réaction du type SN'_2.

Les composés propargyliques (III) peuvent s'isomériser en présence de bases fortes. Cette prototropie peut également se produire lors de la préparation des composés (III) et (IV) effectuée en milieu fortement basique (éthylate de sodium).



L'isomérisation est plus facile pour M = S et Se (éthylate de sodium) que pour M = O (tertiobutylate de potassium).

La réaction (A) est beaucoup plus rapide que (B) ([6]). Pour M = O la réaction (B) n'a pu être observée.

Dans le cas où R = R′ = H les alléniques (V) peuvent être aisément isolés en arrêtant la réaction (A) au moment où le taux de l'acétylénique (VI) est encore négligeable. Le produit de départ peut alors être éliminé sous forme de dérivé caractéristique (dérivé mercurique, etc.).

Cette isomérisation prototropique se produit évidemment sans inversion de structure : les composés $R''M-CH(CH_3)-C\equiv CH$ fournissent les alléniques ramifiés $R''M-C(CH_3)=C=CH_2$ (M = O, S et Se).

Lorsque R′ = H, $R = CH_3$ et M = S la prototropie est relativement plus lente, il n'apparaît que très peu de composé alcynylé (VI). L'allénique peut être séparé par chromatographie préparative en phase gazeuse (colonne de succinate de diéthylène-glycol).

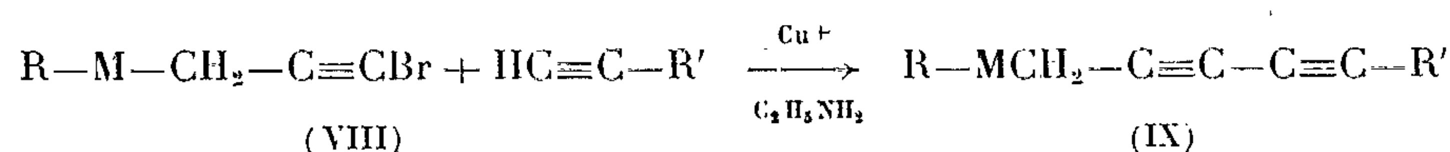
Le déroulement des réactions précédemment décrites peut être suivi par chromatographie en phase gazeuse et résonance magnétique nucléaire. Cette dernière technique a permis, conjointement avec la spectrographie infrarouge, de confirmer la structure des produits obtenus dont les principaux figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

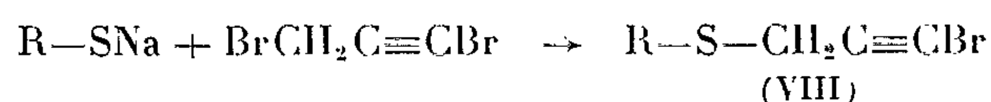
Composés.	É (°C/mm Hg).	Rdt %.	Composés.	É (°C/mm Hg).	Rdt %.
$C_6H_5OCH(CH_3)C\equiv CH$ ...	$85\text{-}86/_{15}$	56	$C_2H_5SCH=C=CH_2$	$54/_{55}$	43
$C_6H_5SeCH_2C\equiv CH$	$76/_{0,5}$	87	$C_6H_5SCH=C=CH_2$	$80/_1$	46
$C_6H_5SeCH(CH_3)C\equiv CH$ ...	$72/_{0,5}$	80	$C_6H_5SC(CH_3)=C=CH_2$	$59/_{0,1}$	67
$(CH_3)_3CSCH_2C\equiv CH$	$65/_{28}$	80,5	$C_6H_5OCH=C=CH_2$	$98/_{35}$	67,5
$CH_3(CH_2)_{11}SCH_2C\equiv CH$ ...	$128/_{0,8}$	88,5	$C_6H_5OC(CH_3)=C=CH_2$	$52/_2$	78
$(CH_3)_3CSC\equiv C-CH_3$	$69/_{35}$	67	$C_6H_5SeCH=C=CH_2$	$105/_5$	58,5
$CH_3(CH_2)_{11}SC\equiv CCH_3$	$134/_{0,8}$	72	$C_6H_5SeC(CH_3)=C=CH_2$ ...	$84/_2$	72
			$C_6H_5TeCH=C=CH_2$	$65\text{-}75/_{10^{-3}}$	27

Composés diacétyléniques. — Les composés (VII) $RSC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}SR$ ont été signalés dans cette série [7].

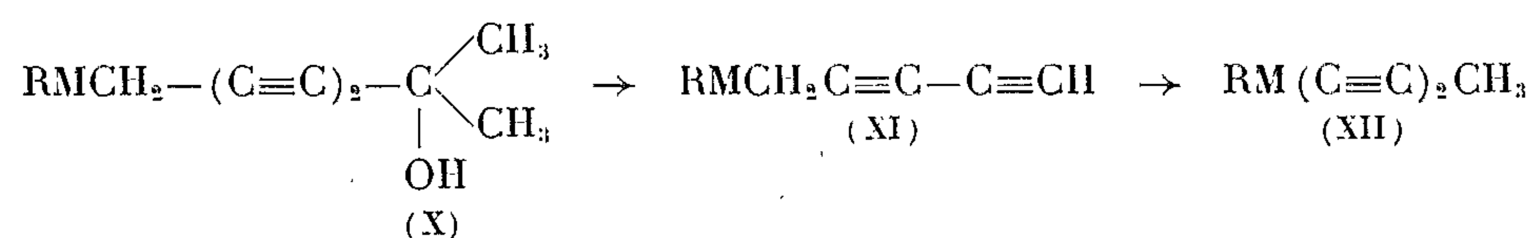
D'une façon générale les composés (IX) (M = O et S) peuvent être préparés par action des bromo-1 acétyléniques (VIII) sur les acétyléniques vrais :



Le thioéther bromé (VIII) (M = S) est obtenu par action du dibromo-1.3 propyne sur les thiolates correspondants alors que la réaction d'un hypobromite provoque l'oxydation concurrente de l'atome de soufre.



La décomposition thermique sous vide, en présence de traces de bases (KOH sèche, phénates alcalins, etc.), des alcools diacétyléniques (X) fournit les composés diacétyléniques vrais pour M = O. Pour M = S les analogues (XI) se transforment par prototropie sous l'influence du milieu basique en diacétyléniques substitués (XII) :



Les principaux produits obtenus sont groupés dans le tableau III

TABLEAU III.

Composés.	Constantes (°C).	Rdt %.	λ_{max} (mμ).	$\varepsilon.10^{-3}$.
$C_6H_5SCH_2(C{\equiv}C)_2C(OH)(CH_3)_2$	$\acute{E}_{10^{-3}}$ 135-140	81,5	236-247-262	6,56
$C_2H_5SCH_2(C{\equiv}C)_2C(OH)(CH_3)_2$	$\acute{E}_{10^{-3}}$ 105-110	70	233-247-261	1,6
$C_2H_5SCH_2(C{\equiv}C)_2C_6H_5$	$\acute{E}_{10^{-3}}$ 113-119	78	247-260-275-292	21,7
$C_2H_5SOCH_2(C{\equiv}C)_2C_6H_5$ (*)	F 67	62	247-260-274-291	18,9
$C_6H_5S(C{\equiv}C)_2CH_3$	$\acute{E}_{10^{-3}}$ 65-75	55	248-261-275-294	13,8
$C_2H_5S(C{\equiv}C)_2CH_3$	$\acute{E}_3$ 62	67	242-253-268-284	1,4
$C_2H_5OCH_2C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	$\acute{E}_{20}$ 43	68	–	–

(*) Obtenu par action de H_2O_2 sur le thioéther correspondant.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) G. POURCELOT, P. CADIOT et A. WILLEMART, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1630.

(2) G. POURCELOT, M. LEQUAN, M. P. SIMONNIN et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1962, p. 1278.

(3) H. NORMANT et R. MANTIONE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1635.
(4) L. BRANDSMA, H. E. WIJERS et J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82, 1963, p. 1040.
(5) J. H. VAN BOOM, P. B. MONTIJN, L. BRANDSMA et J. F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 31.
(6) G. POURCELOT et C. GEORGOULIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 866.
(7) J. F. ARENS, H. C. VOLGER, T. DOORNBOS, J. BONNEMA, J. W. GREIDANUS et J. H. VAN DEN HENDE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 1459.

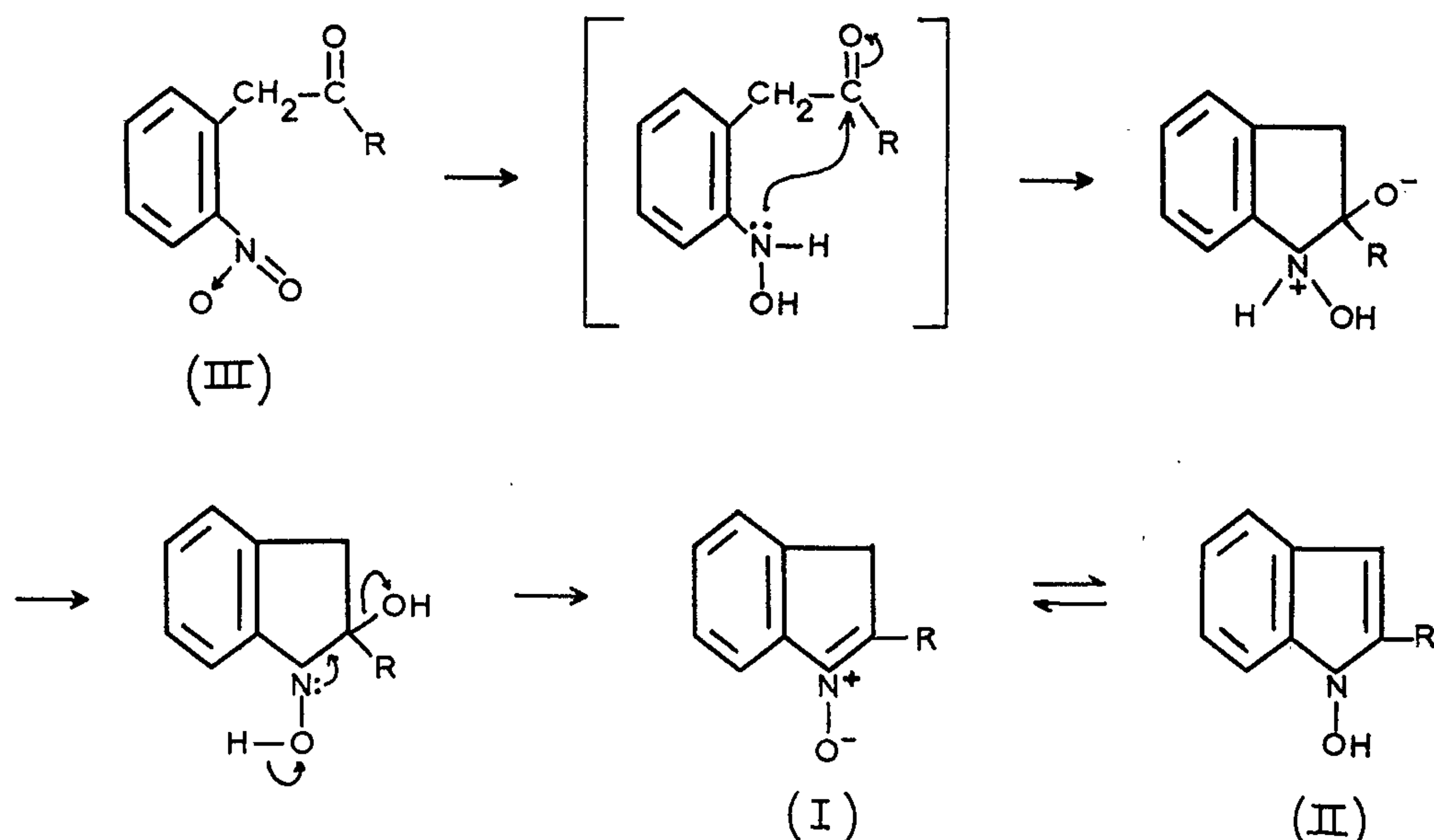
(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de quelques nitrones cycliques.* Note (*) de Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Jean-Pierre Boca**, transmise par M. Max Mousseron.

L'oxydation de magnésiens d'indoles, n'ayant pas conduit comme nous l'espérions, au composé N-hydroxy (1), nous nous sommes orientés vers la synthèse de nitrones cycliques de formule générale (I) (2). Nous avons pu montrer qu'en solution (I) existait sous une forme tautomère, N-hydroxy (II).

Les nitrones sont le plus facilement obtenues par l'action d'un composé carbonylé sur une hydroxylamine [(3), (4)]. La phénylhydroxylamine a été traitée avec un grand nombre d'aldéhydes et de cétones : dans une intéressante mise au point récente (5), Hamer et Macaluso, dressent un tableau de différentes synthèses de nitrones et de travaux déjà publiés. Des nitrones cycliques à cinq éléments ont été également préparées [(6), (7), (8)] par réduction de γ-nitrocétones.

Nous nous sommes intéressés à des nitrones cycliques dérivant d'un composé carbonylé aromatique (III). La formation de ces nitrones, obtenues par réduction avec le zinc et le chlorure d'ammonium du dérivé nitré (III), peut s'expliquer à travers le schéma suivant :



Nos études ont porté sur les composés où R = H, CH_3, C_6H_5.

Baeyer et Jackson (9) ont indiqué que l'aldéhyde orthonitrophényl-acétique (10) et les cétones ortho-nitrobenzyliques subissent une cyclisation réductive en indoles. Cette formation d'indoles peut s'expliquer par une réduction ultérieure de la nitrone formée, si l'on ne prend pas soin de

l'isoler dès sa formation, du sein du milieu réducteur. Afin d'isoler la nitrone pure avec un rendement satisfaisant, nous nous sommes efforcés de choisir un milieu réactionnel dans lequel le groupement nitré serait rapidement réduit en hydroxylamine, sans passer ultérieurement à l'amine, et permettant la cyclisation simultanée en nitrone, tout en évitant la formation d'indoles.

Dans ce but, plusieurs milieux réducteurs ont été essayés : zinc, chlorure d'ammonium; zinc, chlorure d'ammonium et ammoniaque; zinc, sulfate ferreux; étain, acide acétique. De même, nous avons essayé plusieurs solvants pour dissoudre le composé carbonylé : éther, benzène, méthanol. C'est finalement dans l'éther que nous avons obtenu le meilleur résultat, l'agent réducteur étant le zinc en poudre fine, dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium.

En raison de l'instabilité des produits formés, toutes les opérations ont été faites à l'abri de la lumière et de l'air à 20° environ. L'évolution de la réaction est suivie par infrarouge : diminution progressive, puis disparition totale des bandes —NO_2 à 1515 et 1340 cm^{-1}, diminution puis disparition simultanée de la bande carbonylée, apparition de la bande due à la liaison C=N vers 1600 cm^{-1}, et de la vibration $N \rightarrow O$ qui, suivant les produits formés, se situe entre 1250 et 1280 cm^{-1}. Pour éviter la formation d'indoles, la réaction est arrêtée dès que les bandes —NO_2 ont disparu : en général, il suffit de 1 h à 1 h 30 mn. A l'abri de l'air et de la lumière on isole la nitrone avec un rendement de 50 à 60 %.

1. Le composé que nous avons isolé dans la réduction de (III; R = H) répondait bien du point de vue analytique à la formule cherchée (I; R = H).

Analyse (C_8H_7ON) : calculé %, C 72,16; H 5,30; O 12,02; N 10,52; trouvé %, C 71,96; H 4,92; O 11,99; N 10,60.

Cependant, l'étude du spectre ultraviolet, le point de fusion élevé du produit F 210°, nous ont fait penser qu'il s'agissait d'un dimère; nous avons vérifié ce résultat par spectrographie de masse. Plusieurs cas de dimérisation sont d'ailleurs connus [([11]), ([12]), ([6])].

2. Quand R est un groupement méthyle, le méthyl-2-N-hydroxy-indole (II; R = CH_3) ou le méthyl-2-indolénine-N-oxyde (I; R = CH_3) a été obtenu par cyclisation de l'ortho-nitro-méthyl-benzylcétone. Cette nitrocétone a été préparée par nitration directe de la méthyl-benzyl-cétone ([13]). Des rendements supérieurs de 30 à 50 % à ceux indiqués par la littérature, ont été obtenus en effectuant cette nitration, par l'acide nitrique fumant à une température inférieure à —20° ([14]).

Le produit obtenu dans la réduction de (III; R = CH_3) cristallise. F 78° (benzène-éther de pétrole).

Analyse (C_9H_9ON) : calculé %, C 73,45; H 6,16; O 10,87; N 9,52; trouvé %, C 73,11; H 5,57; O 10,46; N 9,83.

La détermination de masse moléculaire montre qu'il s'agit d'un monomère (masse calculée, 147; masse trouvée, 148).

L'étude par résonance magnétique nucléaire de ce produit montre qu'il existe en solution sous deux formes tautomères. Dans des solvants peu polaires comme le tétrachlorure de carbone, les deux formes (I) et (II) sont en concurrence. Dans des solvants polaires, tels que la pyridine ou le diméthylsulfoxyde, seule la forme (II), N-hydroxy, est existante.

TABLEAU I.

Solvant.	Forme existante.	—H.	—OH.	CH_2.	CH_3 (II).	CH_3 (I).
CCl_4..........	(I) + (II)	3,37	4,31	7,47	7,75	8,84
Pyridine.......	(II)	3,77 (Multiplet)	Ne se voit pas	-	7,53 (Doublet)	-

Les résultats groupés dans le tableau I, nous font penser que les solvants polaires induisent un déplacement électronique dans la formule (I), pour former un composé N-hydroxy stabilisé ensuite par liaison hydrogène. Nous avons cependant vérifié qu'après passage dans la pyridine et après avoir chassé le solvant, le composé n'avait subi aucune transformation.

Le spectre infrarouge en solution diluée (C = 0,003 M) caractérise la forme (II) : bande OH libre à 3 510 cm^{-1}. La forme (I) est caractérisée par les bandes méthyléniques à 2 860 et 2 920 cm^{-1}. En ultraviolet, l'absorption aromatique est maximale à 222,5 mμ avec un ε de 35 000. Autre absorption : 280 mμ, ε = 6 500.

3. Quand R est un radical phényle, le phényl-2-N-hydroxy-indole ou le phényl-2-indolénine-N-oxyde, a été obtenu par deux voies différentes : l'une, connue et découverte par Fischer ([15]), est la cyclisation en milieu acide de l'α-benzoïne oxime. L'autre, que nous avons utilisée, est la cyclisation de l'ortho-nitro-désoxybenzoïne (III; $R = C_6H_5$). Dans les deux cas, le produit obtenu a été le même (aiguilles jaunes; F 175°). Le phényl-2-N-hydroxy-indole a déjà fait l'objet de nombreux travaux ([16]). Cependant, les auteurs s'accordent en général pour ne le faire intervenir que sous sa forme N-hydroxy. Les résultats des mesures de résonance magnétique nucléaire, résumés dans le tableau II, montrent que dans des solvants tels que le deutéro-chloroforme, la forme indolénine existe.

TABLEAU II.

Solvant.	Forme existante.	—OH.	—H.	CH_2.
$CDCl_3$...........	(I) + (II)	+1,15	3,7	6,14
D. M. S. O........	(II)	—1,17	3,37	—
Pyridine.........	(II)	–	–	Absence de méthylène

Ces résultats, joints à ceux du tableau I, montrent donc qu'en solution, les nitrones étudiées, présentent une tautomérie.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) M. MOUSSERON-CANET et J. P. BOCA, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2263.

(2) M. MOUSSERON-CANET et J. P. BOCA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965 (à paraître).

(3) O. H. WHEELER et P. H. GOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3363.
(4) J. WIEMANN et C. GLACET, *Bull. Soc. Chim.* Fr., 17, 1950, p. 176.
(5) J. HAMER et A. MACALUSO, *Chem. Rew.*, 64, 1964, p. 473.
(6) R. F. C. BROWN, V. M. CLARK et A. TODD, *Proc. Chem. Soc.*, 1957, p. 97.
(7) R. BONNET, V. M. CLARK, A. GRIDDEY et Sir ALEXANDER TODD, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2087.
(8) M. C. KLOETZEL, F. L. CHUBB, R. GOBRAN et J. L. PINKUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1128.
(9) A. BAEYER et O. R. JACKSON, *Ber.*, 13, 1880, p. 187; O. R. JACKSON, *Ibid.*, 14, 1881, p. 879; A. PICTET, *Ibid.*, 19, 1886, p. 1063.
(10) R. WEERMANN, *Rec. Trav. Chim.*, 29, 1910, p. 18; *Ann.*, 401, 1913, p. 1.
(11) J. THESING et H. MAYER, *Ber.*, 89, 1956, p. 2159.
(12) R. F. C. BROWN, V. M. CLARK, M. LAMCHEN et A. TODD, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2116.
(13) P. W. NEBER, K. HARTUNG et W. RUOPP, *Ber.*, 58, 1925, p. 1238.
(14) M. MOUSSERON-CANET et J. P. BOCA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965 (à paraître).
(15) E. FISHER, *Ber.*, 28, 1895, p. 1238.
(16) M. COLONNA et A. MONTI, *Chem. Abst.*, 59, 1963, p. 542; *Gazz. Chim. Ital.*, 92, 1962, p. 1401-1421.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,*
8, rue de l'École-Normale.)

MINÉRALOGIE. — *Présence d'apatite strontianifère dans le minerai de fer de l'Ordovicien inférieur de Bretagne.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Chauvel** et **Phan Kieu Duong**, présentée par M. Jean Wyart.

Le minerai de fer de l'Ordovicien inférieur breton renferme du phosphate de chaux exprimé minéralogiquement sous forme d'apatite parfois strontianifère.

Les analyses chimiques de minerais de fer révèlent de façon constante la présence de phosphore; la forme sous laquelle se présente cet élément et sa répartition au sein des couches de minerai ont une grande importance pour le traitement métallurgique.

L. Cayeux étudiant les minerais de fer primaires écrivait : « ... d'une façon générale, le phosphate de chaux est d'une grande rareté, et les préparations qui en renferment sont l'exception. Faut-il en conclure qu'une certaine quantité d'acide phosphorique se dissimule dans les minerais sous une forme autre que le phosphate de chaux en grains ? Cette hypothèse s'impose » [(1), p. 284].

S. Caillère et F. Kraut (2) qui ont montré la présence de francolite dans la minette lorraine, signalent que l'ensemble des éléments phosphatés visibles au microscope (fragments osseux et francolite) ne représente qu'une faible partie du P_2O_5 mis en évidence par analyse chimique.

Par contre, G. Courty (3) a montré que dans le minerai silurien de Normandie le phosphore n'était nullement dissimulé mais était combiné sous forme de phosphate de chaux bien individualisé et visible au microscope.

Les analyses chimiques des minerais de fer ordoviciens du synclinorium de Martigné-Ferchaud (Ille-et-Vilaine) ont montré (4) que le phosphore et le calcium étaient présents en quantités variables, mais que le rapport P/CaO était pratiquement constant avec une valeur moyenne de 0,327 ce qui a permis de conclure que ces deux éléments étaient combinés sous une forme voisine de l'apatite (P/CaO = 0,33). La recherche des phosphates de calcium et l'étude de leur répartition ont été entreprises dans le synclinorium de Martigné-Ferchaud et les unités voisines sur une série d'échantillons provenant de sondages exécutés (5) entre la vallée de la Vilaine et le méridien de Congrier (Mayenne) et aussi sur des échantillons prélevés dans d'anciens travaux miniers et dans des exploitations à ciel ouvert.

Dans la majorité des échantillons étudiés (plusieurs centaines à ce jour) il a été possible de mettre en évidence, avec une fréquence variable, des minéraux transparents, généralement parfaitement incolores et dont les caractères de relief et de biréfringence pouvaient s'accorder avec ceux

des minéraux du groupe de l'apatite. Une étude détaillée de ces minéraux a donné les résultats suivants :

Étude microchimique. — Les minéraux incolores, à biréfringence basse, visibles dans les minerais de fer étudiés sont dissous par une solution d'acide nitrique au 1/3. Les échantillons montrant une certaine richesse en minéraux incolores ont été attaqués en fragments, ou en poudre, par le réactif nitromolybdique donnant toujours naissance à un abondant précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium.

Étude qualitative et quantitative à la microsonde de Castaing. — Deux échantillons provenant de la couche de minerai de fer mise à jour par les travaux de la carrière de Saint-Aubin-des-Châteaux (Loire-Atlantique) ont été étudiés à l'aide de la microsonde de Castaing :

Échantillon fb : Minerai sidéritique et chloriteux à structure oolitique. Le minéral incolore constitue soit la totalité de certaines oolites, soit seulement une couronne externe.

Échantillon c : Minerai pyriteux et chloriteux où le minéral incolore constitue des plages souvent de grande taille.

L'analyse qualitative a montré que les minéraux incolores des deux échantillons sont composés des mêmes éléments : P, Ca et Sr. Le chlore n'a pas été décelé malgré une recherche particulière de cet élément. Il est à signaler que le fluor n'est pas décelable par la microsonde du B. R. G. M.

L'analyse quantitative montre que, aux erreurs expérimentales près, les deux échantillons ont la même composition :

P_2O_5	43 ± 2 %
CaO	55 ± 2
SrO	$4 \pm 0,5$

Le phosphore et le calcium ont été dosés avec un étalon de fluorapatite; pour le strontium on a utilisé un étalon de strontianite.

Les minéraux incolores et à biréfringence basse, fréquents dans les minerais de fer de l'Ordovicien inférieur peuvent donc être considérés comme formés par de l'apatite; les analyses à la microsonde ont montré que ces apatites pouvaient contenir jusqu'à 4 % d'oxyde de strontium.

L'apatite est présente dans tous les types de minerais, qu'ils soient oolitiques ou non, et aussi dans les stériles gréseux.

1. Dans les minerais oolitiques, on la rencontre :

— dans le ciment, dont elle constitue parfois la presque totalité. Le plus souvent l'apatite se présente en plages irrégulières, plus ou moins festonnées et contenant souvent un peu de chlorite. Plus rarement, on rencontre l'apatite sous forme de cristaux allongés, à sections rectangulaires dont les contours peuvent recouper les limites des oolites;

— dans les oolites, l'apatite peut constituer :

le noyau,
la masse entière du corps oolitique,
une large couronne périphérique.

Dans les deux derniers cas, les oolites ou les couronnes externes possèdent par plages et, pour des individus voisins, des directions communes d'extinction semblant indiquer qu'elles appartiennent à des plages monocristallines de grande taille.

2. Dans les minerais non oolitiques :

L'apatite se présente en plages irrégulières de taille variable. Quand le minerai est pauvre en quartz et riche en chlorite l'apatite peut prendre une grande extension et constituer des plages de grandes dimensions.

3. Dans les stériles gréseux, le ciment chloriteux contient fréquemment de petites plages d'apatite.

4. Dans les filonnets sidéritiques, ou chloriteux, on note parfois des cristaux d'apatite bien formés et de grande taille.

L'examen des relations entre l'apatite et les autres minéraux constituant les minerais semblent indiquer une cristallisation tardive après remise en mouvement de la matière phosphatée.

Conclusions. — Comme les minerais de fer du Silurien de Normandie, les minerais de fer ordoviciens de Bretagne contiennent du phosphate de chaux exprimé minéralogiquement sous forme d'apatite, bien visible au microscope et traduisant dans ses relations avec les autres constituants des minerais une remise en mouvement de la matière phosphatée. Cette apatite peut contenir du strontium (jusqu'à 4 % de SrO). L'étude de la répartition de l'apatite au sein des couches de minerai est en cours mais d'ores et déjà on peut affirmer que la quantité d'apatite visible au microscope est suffisante pour expliquer les teneurs en phosphore fournies par les analyses chimiques.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) L. Cayeux, *Les minerais de fer oolitiques de France*, fasc. 1 : *Minerais de fer primaires*, 1909.

(2) S. Caillère et F. Kraut, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 862.

(3) G. Courty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1486.

(4) J.-J. Chauvel, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 86, 1963, p. 259.

(5) Sondages exécutés pour la Société des Mines de Fer de Saint-Pierremont, Mancieulles (Meurthe-et-Moselle).

(*Institut de Géologie, Faculté des Sciences,*
rue Thabor, Rennes, Ille-et-Vilaine
et *Bureau de Recherches Géologiques et Minières (B. R. G. M.)*
74, *rue de la Fédération, Paris, 15e.*)

MINÉRALOGIE. — *Altération du mica par voie expérimentale.* Note (*) de Mme **Huguette Besson**, Mlle **Simonne Caillère** et M. **Stéphane Hénin**, présentée par M. Jean Orcel.

Le traitement d'échantillons de phlogopite et de biotite par des solutions normales, de différents sels de magnésium, maintenues à l'ébullition, permet d'observer deux types d'altération qui paraissent indépendants.

Le premier se manifeste par un décollement des feuillets, tandis que le second se traduit par une attaque des feuillets eux-mêmes.

L'altération des micas, tant dans le milieu naturel [1] que par voie expérimentale [[2], [3]] aboutit soit à une transformation dans laquelle le feuillet reste plus ou moins intact, — nous parlerons de vermiculitisation —, soit à une transformation complète du réseau cristallin.

Poursuivant des recherches expérimentales sur l'altération des minéraux, nous avons soumis des échantillons de phlogopite et de biotite à des traitements par ébullition dans 2 l de solution normale de sels de magnésium.

Afin de faire varier les conditions d'attaque, nous avons utilisé les nitrate ou chlorure seuls ou additionnés de 0,2 g d'acide oxalique pour les 2 l de solution. Le pH ainsi a varié de 7,5 à 3,2.

Les opérations ont été effectuées dans des ballons de silice fondue sur des particules dont le diamètre était inférieur à 0,183 mm et même $< 2\mu$ dans le cas de la phlogopite (B).

Après un temps variant de 1 à 8 mois, les traitements les plus longs correspondant aux minéraux n'ayant pas présenté de modifications sensibles aux rayons X les expériences ont été arrêtées. Les échantillons furent alors analysés et dans la mesure où nous disposions de quantités suffisantes étudiés à l'aide de la thermobalance.

Dans un certain nombre d'analyses effectuées sur les produits traités, il est apparu un enrichissement en alumine.

Pour tenir compte de ce résultat, il a fallu admettre, comme on le fait couramment, dans le cas de l'altération des roches, que l'alumine représente l'élément stable, et c'est par rapport à lui que nous avons interprété les analyses en employant la méthode suivante :

Si a est la teneur en alumine du minéral initial, a' celle du minéral altéré, la quantité du produit initial dont on retrouve les éléments après traitement était théoriquement $100 \times (a'/a)$.

En retranchant les résultats de l'analyse du produit traité des teneurs calculées en multipliant par le rapport a'/a les résultats de l'analyse du produit initial, on fait apparaître les quantités d'éléments dissous. Nous les avons exprimés en pour-cent des teneurs calculées comme il vient d'être indiqué.

Dans cette Note, nous ne présenterons pas l'ensemble des données analytiques, mais nous avons fait figurer dans le tableau suivant les

résultats essentiels. Ils concernent la silice, la potasse, l'oxydation de Fe^{++} et les pertes d'eau entre la température ordinaire et le palier 500-650°. Celles-ci sont en relation étroite, semble-t-il, avec les altérations qui correspondent à une séparation des feuillets, c'est-à-dire une vermiculitisation.

Signalons également que la teneur totale en fer a relativement peu varié dans l'ensemble des expériences. Enfin, quand les traitements n'ont pas eu d'agressivité sur les minéraux, il n'y a pratiquement pas de différence entre les quantités calculées suivant la méthode indiquée et les résultats trouvés par l'analyse du produit traité. Ces faits confirment que d'une façon générale, les oxydes R_2O_3 sont relativement peu ou pas dissous par ces traitements.

Minéraux.	Traitement.	Perte en % de la teneur initiale recalculée. K_2O.	SiO_2.	FeO.	Perte H_2O en % entre 20° et le palier à 500-650°.	Ouverture d'après diagramme X.
Phlogopite (B).	Nitrate Mg	65	33	58	7	Partielle
	Nitrate Mg + acide oxalique	60	41	59	7	»
Phlogopite New-Jersey.	Nitrate Mg	95,5	3,3	30	14	Totale
	Nitrate Mg + acide oxalique	96	17,2	64	13	»
Biotite.	Nitrate Mg + acide oxalique	17,5	17	51	3	Nulle

Le tableau montre que seules les phlogopites ont subi une séparation des feuillets sous l'influence des traitements.

Par contre tous présentent une altération qui se caractérise par une perte sensible de silice. Dans les échantillons ayant subi une vermiculitisation, la perte en potassium est beaucoup plus importante que celle en silice, elle est donc liée à la séparation des feuillets.

Toutefois on peut noter que la biotite qui ne présente pas cette transformation a perdu des quantités de silice comparables à celle de la phlogopite. Dans le cas de la biotite, la perte en potasse est sensiblement égale à celle de la silice, ce qui conduit à l'attribuer essentiellement à la destruction de la couche tétraédrique.

Ainsi, on voit se superposer deux altérations différentes qui paraissent indépendantes. Ce fait est encore plus marqué par l'oxydation du fer ferreux qui apparaît dans tous les échantillons traités sans relation avec les autres formes d'altération. Ajoutons enfin que l'influence des traitements, sur la perte en potassium et le décollement des feuillets, a été confirmée qualitativement par action du chlorure, perchlorate ou sulfate de magnésium, de même que la résistance des biotites a été vérifiée avec les mêmes sels sur deux échantillons d'origines différentes.

A la suite de ces essais, s'il n'est pas possible de préciser le mécanisme responsable de la vermiculitisation, du moins peut-on dire qu'il ne paraît

pas correspondre au processus invoqué jusqu'alors, celui de l'oxydation du fer ferreux.

Les phlogopites sont les micas les plus facilement altérables.

Si l'on a pu observer des phénomènes de vermiculitisation, ceux-ci paraissent indépendants de l'altération chimique des feuillets. En effet ces derniers ont pu perdre des quantités notables de silice sans se séparer et une néogenèse de silicate serait alors possible.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) S. CAILLÈRE et S. HÉNIN, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1383.
(2) I. BARSHAD, *Amer. Min.*, 33, 1948, p. 655-678.
(3) S. CAILLÈRE, S. HÉNIN et G. GUENNELON, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1741.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum national d'Histoire naturelle*, 61, *rue Buffon, Paris* et *Centre National de la Recherche Agronomique, Laboratoire des Sols, route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.*)

GÉOLOGIE. — *Découvertes relatives au décalage chronologique du Paléolithique récent en Afrique de l'Ouest.* Note (*) de M. **Henri-J. Hugot**, présentée par M. Théodore Monod.

L'Atérien, dans le Maghreb, est, à ses débuts, contemporain du sommet de la plage ouljienne (Néotyrrhénien). Il semble se terminer au Sud avec la transgression flandrienne. Plusieurs faits tendent à le prouver.

Le Paléolithique ancien de l'Afrique de l'Ouest est, relativement, assez bien connu alors que nous ne savons rien des industries prénéolithiques qui lui succèdent. Au cours de plusieurs missions au Tchad, au Niger, au Mali et en Mauritanie nous avons pu faire des observations dont l'importance paraît réelle et qui concernent non seulement le statut de ces industries mais aussi leur position stratigraphique et leur chronologie relative.

Il s'agit pour l'essentiel de l'Atérien, industrie à base moustéroïde, dérivée du Moustérien vrai dont l'existence est attestée en Tripolitaine (Hawa Fteah) ([1]) et au Maroc (djebel Irhoud) ([2]) et qui, partant du Sud constantinois, a colonisé la quasi-totalité du Nord-Ouest de l'Afrique, y compris le Sahara, approximativement jusqu'au 15[e] parallèle. L'Atérien serait, selon P. Biberson, contemporain de l'Ouljien du Maroc (Néotyrrhénien), alors que dans le Sahara nord-occidental J. Chavaillon le voit synchrone de la sédimentation saourienne, parallèle au Flandrien inférieur. Ce décalage provient du fait que pour P. Biberson il existe un Présoltanien en regard du Gamblien d'Afrique orientale, le Würm final correspondant au Soltanien que J. Chavaillon raccorde directement au Gamblien attribué aux trois premiers stades du Würm. Par voie de conséquence l'Atérien passe à l'Aride post-Gamblien.

Dans le Sud du Sahara, l'Atérien final qui est contemporain de la dernière transgression tchadienne a son maximum entre — 5 et — 7 000 ans avant J.C. (selon Faure et Nydal). Il semble donc y avoir avec le Nord, un décalage chronologique important dont on va voir quelques conséquences.

Alors que le Moustérien, tout en utilisant largement la technique Levallois, se singularise surtout par l'abondance d'un outillage fait de lames et d'éclats retouchés, l'Atérien ajoute à ce fond industriel un objet caractérisé par un pédoncule et qui peut être une pointe, un grattoir, voire un burin. Il est généralement uniface, et le pédoncule, nettement dégagé par deux épaulements, souvent à angle droit, est seul entièrement retouché sur les deux faces et de section sublosangique. On l'a trouvé en place en Algérie, au Maroc, dans la Saoura, dans l'Immîdir et en Égypte où se situe son avancée orientale extrême. Au Sud, il jonche le reg à Aoulef (Tidikelt), à Seguedine (Djado), à l'Adrar Bous (Aïr), à Admer (Sud de Djanet), à Ounianga Kébir (Tchad). On le retrouve sporadiquement

au Sud des Ifoghas, dans le Tilemsi, sur la boucle du Niger, le long de l'Adrar de Mauritanie.

Mais, selon les régions, ses variations typologiques sont d'une extrême importance. Arkell est l'un des premiers à signaler ([3]) la présence, dans le faciès atérien méridional de l'Est, de nombreuses pointes doubles foliacées de technique bifaciale. Cette coexistence, connue plus au Nord, n'avait pas suffisamment retenu l'attention. Elle n'était d'ailleurs accompagnée ni de « limaces » unifaces, ni de grandes pointes de technique bifaciale, toutes deux pédonculées. En outre, le pédoncule lui-même, élément jusqu'alors intangible de l'Atérien, montre de profondes altérations typologiques : il est dégagé par « dégradé » et perd par conséquent ses épaulements, gardant seulement sa section losangique et sa retouche circulaire. Il y a là une transformation fondamentale qui ne peut s'être produite que sous la double influence de la durée et de contacts ethniques.

C'est dans l'Adrar de Mauritanie, à Jraïf, que la plus importante découverte a été effectuée. Le substrat moustéroïde reste absolument inchangé mais aux pédonculés typiques de l'Atérien se substituent complètement des pointes doubles foliacées de technique bifaciale vaguement sublosangiques. Cette transformation était déjà annoncée par le faciès de la région de Ténoumer (Capitaine Mayeur inv.), de Tazazmout es-Srir et de Hamdoun où des formes atériennes évoluées coexistent avec des pointes doubles non pédonculées. Or, à Tiemassas, au Ravin des Voleurs et en quelques autres points au Sud de Dakar, on retrouve cette même industrie attribuable à une ethnie dérivée des Néanderthaliens. Les nucléus moustériens, le débitage Levallois, les éclats, les lames, les objets retouchés sont les mêmes qu'à Jraïf. Et comme à Jraïf il y a aussi des pointes doubles. Ainsi peut-on comprendre qu'il y a parallélisme entre l'Atérien septentrional et les industries du *Middle Stone Age* méridional puisque tout semble prouver qu'il y a eu contact, bien que la zone d'interpénétration reste restreinte dans l'état actuel de la recherche.

Cependant, le fait même que cette liaison s'établisse avec un Atérien extrêmement évolué, montre que ce dernier est tardif, final. Ceci s'accorde avec sa longue durée supposée et la lenteur probable de sa migration vers le Sud, à partir du lointain Maghreb. On peut même se demander s'il n'y a pas eu plusieurs vagues successives, car l'Atérien de Séguedine (Djado) reste fort classique comparé à celui de l'Adrar Bous (Aïr) : ceci expliquerait du même coup l'existence en un même lieu, à Aoulef (Tidikelt) : d'un Atérien assez archaïque pour avoir été classé comme Moustérien vrai ([4]) et d'un second faciès beaucoup plus évolué encore que typique ([5]).

Cet âge récent de l'Atérien final semble également confirmé par un fait nouveau, considéré une première fois comme aberrant, mais que sa répétition tend à faire admettre comme normale même en l'absence de preuve

stratigraphique : c'est la contemporanéité de très grandes pointes à soie courbe, du type d'Ounan (et peut-être de vastes segments de cercle) avec les ultimes pointes pédonculées. C'est du moins ce que nous avons vu par trois fois au Niger, et dans des conditions de gisement telles que le doute est très fortement réduit. S'il en est véritablement ainsi, ce n'est pas vers un Épipaléolithique qu'évoluerait l'Atérien mais vers un Néolithique saharien, puisque pointes d'Ounan et segments de cercle de proportions réduites, y sont représentés sans équivoque.

Nous avons indiqué dans une Note précédente ([6]) le motif probable de l'arrêt brutal de la progression de l'Atérien vers le Sud : l'existence de grands plans d'eau, de type paléotchadien, attestés par l'importance des bancs de diatomite encore visibles à l'heure actuelle sur la quasi-totalité de l'immense Ténéré du Tefassasset, sur celle du Ténéré du Tamesna, etc., et partant l'existence d'une faune et d'une végétation qui ont pu être également des obstacles. C'est ainsi qu'Ounianga Kébir au Nord-Est du Tchad, le Zumri, près de Séguedine, l'Adrar Bous, adossé à l'Aïr, etc., sont tous des sites d'habitat de bords de lacs qui furent une dernière fois fonctionnels entre — 8 et — 25 000 ans.

Le site atérien de Tazazmout es-Srir (Adrar de Mauritanie), cité plus haut, est situé sur des marnes grises occupant la dépression qui court le long de l'Adrar. Quant au site de Hamdoun il est très au-dessus du cours actuel de l'oued Seguelil.

Les éléments nouveaux apportés ici à la connaissance du Paléolithique évolué des marges sahariennes de l'Ouest africain sont :

1° existence dans l'Adrar de Mauritanie d'une zone de contact entre un Atérien final venant du Nord et une industrie à substrat moustéroïde, de type « *Middle Stone Age* », arrivée du Sud;

2° certitude d'une permanence de l'Atérien d'une forme archaïque (à peine libérée de la totalité des techniques d'un Moustérien vrai) jusqu'à un faciès final « prénéolithique »;

3° relation des habitants atériens avec les marges des lacs de la dernière période humide proprement dite qu'on peut considérer comme l'équivalent de la sédimentation saourienne de J. Chavaillon ([7]).

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) C. B. M. Mc Burney, *Evidence for the distribution in space and time of Neanderthaloids and allied strains in Northern Africa* (*Hundert Jahre Neanderthaler*, 1856-1956, Kemink en Zoon edit., Utrecht, 1958, p. 253-264).

([2]) C. Arambourg, *Bull. Soc. Préhist. Fr.*, 59, nos 7-8, 1962, p. 513-514; L. Balout, no 3, 1964, p. LXI-LXII; E. Ennouchi, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4330; *L'Anthrop.*, 66, nos 3-4, 1962, p. 279-299; *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2459.

([3]) A. J. Arkell, *The Aterian of Great Wanyanga* (*Ounianga Kebir*) (*Actes du IVe Congr. Panaf. de Préhist.*, Léopoldville, 1959, Musée r. Afr. centr.; *Ann.*, *Sc. géol.*, no 40, 1962, p. 233-242; *Wanyanga and an Archaeological reconnaissance of the South-West Libyan Desert*, O. U. P., 1964.

(4) A. W. POND, L. CHAPUIS et coll., *Prehistoric habitation Sites in the Sahara and North Africa* (*Logan Mus. Bull.*, Beloit College, Wisconsin, s. d., 1938). L'auteur parle du « Mousterian quarry » d'Aoulef Chorfa : j'y ai trouvé deux pédoncules archaïques après deux ans de fouilles.

(5) M. REYGASSE, *Rec. des Not. et Mém. de la Soc. Archéol. de Constantine*, 53, 1921-1922, p. 171-172.

(6) H. J. HUGOT, *Limites méridionales de l'Atérien* (*Ve Congrès Panafr. de Préhistoire et de l'Étude du Quaternaire*, Iles Canaries, 1963) (à paraître).

(7) J. CHAVAILLON, *Les formations quaternaires du Sahara Nord occidental*, C. N. R. S., Public. du C. R. Z. A., n° 5, 1964, 393 pages, 32 planches, 1 carte hors texte.

(*Institut Français d'Afrique Noire,*
B. P. 206, *Dakar, Sénégal.*)

TECTONIQUE. — *Le problème posé par le prolongement vers le Sud de la nappe des Corbières orientales entre Durban et Saint-Jean-de-Barrou (Aude).* Note (*) de M. **Jean-Marie Vila**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La région comprise entre Durban et Saint-Jean-de-Barrou forme une dépression creusée dans les schistes tendres de l'extrémité orientale du massif de Mouthoumet et dans les marnes à gypses du Keuper. Cette zone complexe a fait l'objet d'études malheureusement inachevées de L. Barrabé ([1]) et, plus récemment, de M. Mattauer ([2]). Grâce à une cartographie détaillée au 20 000e, j'ai pu constater les faits suivants :

1. L'*autochtone* est représenté par les schistes ordoviciens et gothlandiens et par les calcaires dévoniens qui affleurent à l'Ouest du Barrou et au Nord du village de Saint-Jean. Ces terrains sont profondément rubéfiés sous le Muschelkalk transgressif qui les recouvre en discordance. Celui-ci comporte à la base environ 6 m de dolomies jaunes ou brunâtres à rognons siliceux décimétriques, puis 2 m de marnes et de dolomies jaunes en plaquettes, associées parfois à des cargneules. A l'Ouest du Barrou la série triasique autochtone s'interrompt à ce niveau.

Plus à l'Est, au-dessus de termes identiques aux précédents, le Muschelkalk se poursuit par une dizaine de mètres de calcaires vermiculés bleus, à la base desquels des bancs lumachelliques m'ont livré : *Lima* cf. *acutecostata* Assm., *Cœnothyris vulgaris* (Schlot.), des articles d'*Encrinus* et de nombreuses *Frondicularia*.

2. *Le Keuper faisant suite au Muschelkalk est très largement décollé.* Ce fait est bien visible à l'Est de Samarel où sa base recoupe un à un tous les bancs du Muschelkalk autochtone et repose finalement sur le Paléozoïque de la rive gauche du Barrou. Le même phénomène est observable sur toute la bordure ouest des terrains secondaires où le Keuper repose tantôt sur le Muschelkalk inférieur, tantôt sur le Primaire.

3. *Ce Keuper supporte ou renferme un grand nombre de lames tectoniques* dont la provenance paraît diverse, mais où l'on reconnaît, dans l'ordre de leur succession de l'Ouest à l'Est et, tectoniquement de bas en haut :

a. Des calcaires vermiculés et des lumachelles du Muschelkalk supérieur formant de remarquables lambeaux de recouvrement sur la bordure ouest (La Barrière, La Turasse, Le Montcoulieu, La Rouyre), ou bien, insérés en lames au sein des gypses à Saint-Sernin, au Nord-Est et à l'Est de Saint-Jean-de-Barrou (coupes 1 et 2).

Étant donné la répartition des affleurements de Muschelkalk supérieur autochtone, on est en droit d'assigner aux klippes signalées ci-dessus un déplacement minimal de 3 km, calcul fait en tenant compte de la direction

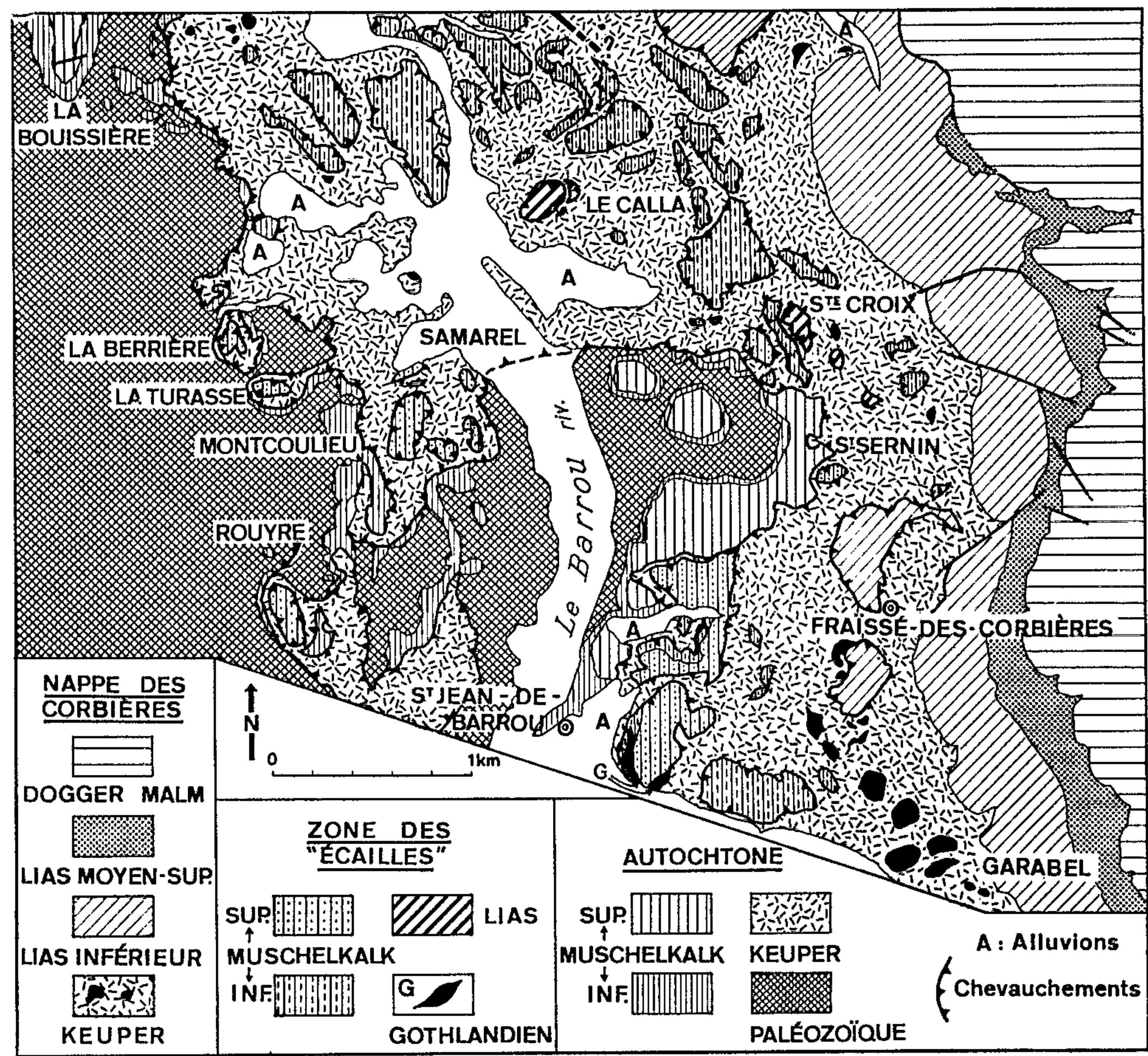


Fig. 1. — Carte géologique.

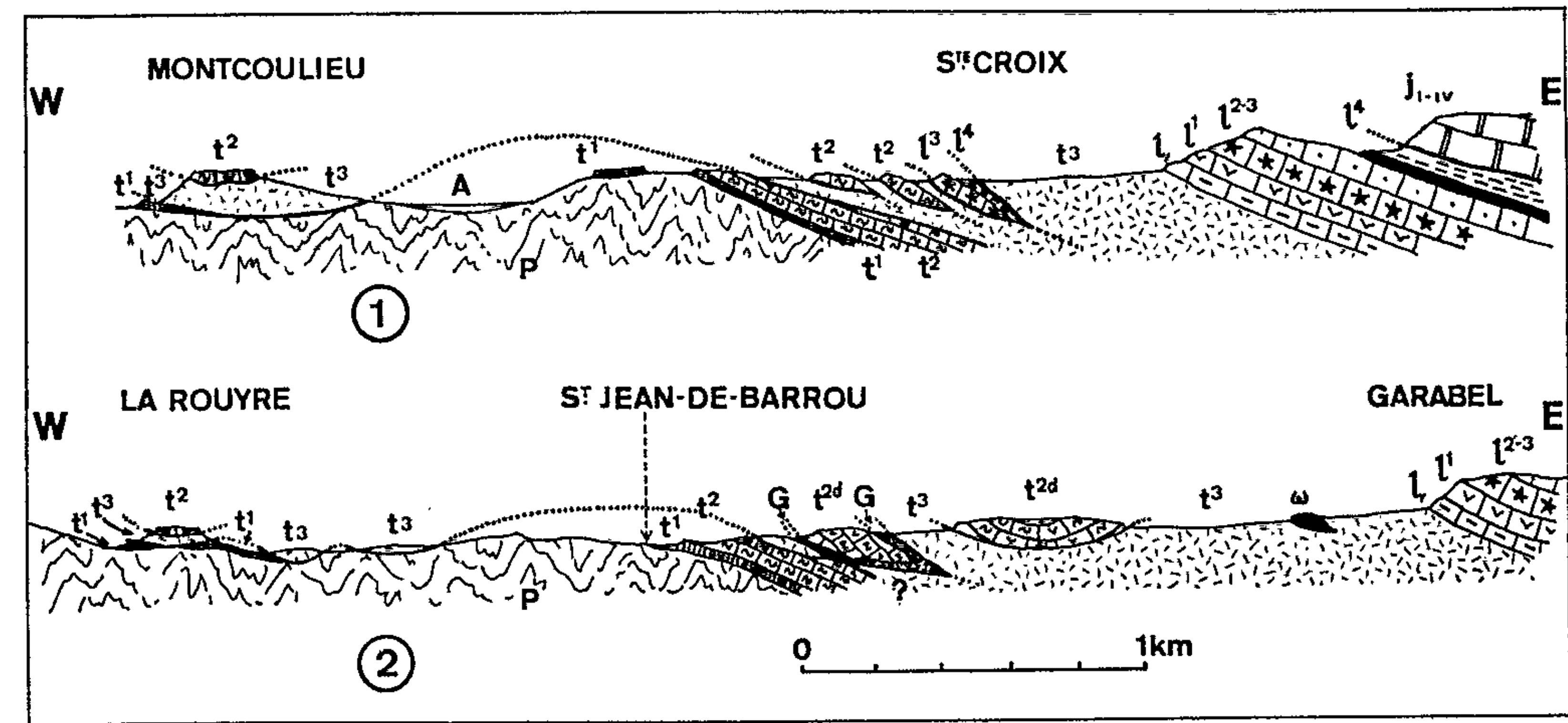


Fig. 2. — Coupes interprétatives.

P, Paléozoïque non différencié; G, Gothlandien; t^1, Muschelkalk inf.; t^2, Muschelkalk sup.; t^{2d}, Écailles de Muschelkalk dolomitique; t^3, Keuper; l, Rhétien; l^1, Hettangien; l^{2-3}, Sinémurien-Pliensbachien; l^4, Toarcien J′-V, Dogger dolomitique.

Sud-Est - Nord-Ouest qui est celle des mouvements tangentiels dans les Corbières orientales.

b. Des dolomies et calcaires dolomitiques en plaquettes, souvent à concrétions siliceuses blanches, et des cargneules. Les affleurements en sont nombreux : au Nord et à l'Est du Calla, à Sainte-Croix et au Sud-Est de Saint-Jean. Ce sont des faciès attribuables au Muschelkalk inférieur, mais ils sont souvent broyés à un point tel que cela rend hasardeuses certaines attributions d'âge. Leur ressemblance avec les faciès décrits à la Serre de Ginoufré, au Nord-Ouest de Durban ([3]), ou avec les termes du Muschelkalk autochtone s'impose souvent.

c. Des lambeaux liasiques : ainsi les séries renversées et rabotées du Calla (du Pliensbachien supérieur au Rhétien), de Sainte-Croix, de Saint-Sernin (marnes toarciennes, marno-calcaires pliensbachiens et dolomie hettangienne). L'origine de ces éléments est énigmatique : il se peut qu'on ait ici l'homologue des séries renversées décrites à Durban ([4]) et appartenant à l'unité inférieure de la nappe des Corbières.

A ces lambeaux, par l'intermédiaire d'accumulations considérables de gypses multicolores à « ophites », se superposent le Lias et le Dogger dominant Fraïssé-des-Corbières à l'Est.

Ce Jurassique est en continuité avec celui qui, plus au Nord, constitue l'essentiel de la nappe des Corbières proprement dite.

La tectonique interne de cet ensemble est relativement simple, mais on note plusieurs niveaux de disharmonie. En effet, le Lias inférieur-moyen est affecté de cassures qui s'amortissent en dessous dans le Keuper, et au-dessus dans le Lias supérieur marneux. La séparation entre ce dernier et le Dogger constitue aussi un niveau de disharmonie qui amène parfois la suppression de l'Aalénien inférieur (marnes à *Gryphæa sublobata* Desh.) et de l'Aalénien supérieur (calcaires lités à petits Pectinidés). De plus, les cassures qui affectent le Dogger sont différentes de celles qui affectent le Lias, tant par leur direction que par leur rejet.

Conclusions. — Le Jurassique du plateau, dominant à l'Est la dépression du Barrou, entre Villesèque et Fraïssé-des-Corbières, constitue la suite méridionale immédiate du corps principal de la nappe des Corbières. Ce Jurassique surmonte à l'Ouest un Keuper à « ophites », certainement allochtone lui aussi, qu'il est difficile de séparer d'un autre Keuper, plus occidental, et en position parautochtone. On peut admettre que le contact anormal majeur passe au-dessus des copeaux liasiques décrits au Calla, à Sainte-Croix et à Saint-Sernin. On le perd plus au Sud. J'estime que les paquets de Lias inférieur de Fraïssé constituent une simple imbrication de la partie frontale de la nappe.

D'autre part, on trouve à l'Ouest de la zone étudiée un Muschelkalk autochtone sur lequel vient un Keuper systématiquement décollé à sa base.

Ce dernier englobe des paquets de Muschelkalk allochtone, qui ont évidemment une origine orientale : tout semble indiquer que les plus occidentaux d'entre eux ont effectué un déplacement de l'ordre de 3 km.

En ce qui concerne les schistes gothlandiens qui apparaissent au milieu du Muschelkalk et du Keuper, au Sud-Est de Saint-Jean, leur signification et l'intensité de leur déplacement peuvent être discutés : s'agit-il d'esquilles arrachées au Golthlandien autochtone voisin, ou de lames englobées à la base de la nappe des Corbières, et donc analogues à celles des régions de Ripaud (5) et d'Embres ?

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) L. Barrabé, *Bull. Serv. Carte géol. Fr., C. R. coll.*, Camp. 1925, 30, n° 162, p. 11-18.

(2) M. Mattauer, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 119-120.

(3) J. Azéma, M. Durand-Delga et A. Foucault, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 5, 1964, p. 863-882.

(4) J.-M. Vila, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1607.

(5) L. Barrabé, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1937, p. 99-100.

(*Laboratoire de Géologie générale à la Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *L'Hominien du Tchad.*
Note (*) de M. **Yves Coppens**, présentée par M. Jean Piveteau.

Le fragment cranio-facial d'Hominien découvert en 1961 dans le Nord du Tchad est situé anatomiquement entre les stades Australopithèque et Pithécanthrope, stratigraphiquement entre la fin du Pléistocène ancien et le début du Pléistocène moyen et désigné sous le nom nouveau de *Tchadanthropus uxoris*.

Découvert le 19 mars 1961 dans le niveau sableux supérieur de la falaise d'Angamma, à 11 km au Nord du puits occidental du Yayo, le fragment cranio-facial d'Hominien du Tchad a été présenté à la séance du 29 mai 1961 de l'Académie des Sciences ([1]), provisoirement rangé parmi les Australopithécinés. Ses affinités qui, en même temps qu'à cette sous-famille, vont à celle des Homininés, nous ont fait envisager un stade Australopithèque évolué ou Pithécanthrope ancien, hypothèse exposée le 9 septembre 1963 à Santa-Cruz-de-Tenerife au Ve Congrès Panafricain de Préhistoire ([2]). L. S. B. Leakey, P. V. Tobias et J. R. Napier, pour des fossiles au degré d'évolution anatomique apparemment semblable et en situation stratigraphique voisine, ont créé le 4 avril 1964, l'espèce *Homo habilis*, suggérant la possibilité d'y inclure le fossile tchadien ([3]).

Un certain nombre de caractères particuliers que cette Note a pour propos de souligner, nous a décidé, dans la tradition, à lui donner génériquement et spécifiquement un nom provisoire; nous sommes parfaitement conscient de sa précarité et persuadé que le nombre croissant de fossiles humains mis au jour permettra bientôt d'alléger et de simplifier la taxonomie mais, en attendant ces éclaircissements et une diagnose du genre paléontologique *Homo* ([4]), l'Hominien du Tchad s'appellera *Tchadanthropus uxoris* ([5]) :

Type : Fragment cranio-facial d'un individu peut-être assez jeune (suture métopique révélée par la radiographie), caractère de jeunesse ou persistance comme chez le Sinanthrope XI).

Age géologique : La présence de l'Éléphant *Loxodonta atlantica* (qu'il serait plus correct d'appeler *Loxodon atlanticus*) suggère un âge fin Pléistocène ancien-début Pléistocène moyen.

Localité : Extrémité occidentale de la falaise d'Angamma, Borkou, Nord-Tchad.

Diagnose : Le crâne est large et la face raccourcie verticalement; la largeur biorbitaire externe (d'une suture fronto-malaire à l'autre) atteint 116 mm; il n'est pas possible de mesurer la hauteur de la face puisque la partie alvéolaire du maxillaire supérieur, rabotée par l'érosion, ne laisse plus voir le Prosthion; la mesure de la distance du Nasion au point médian

le plus antérieur du maxillaire supérieur en donne néanmoins une bonne idée : elle est de 71 mm.

Le front est élevé; son ascension est intermédiaire entre celle du front du Sinanthrope ou du Pithécanthrope du site « LLK » d'Oldoway et celle du front d'*Australopithecus*; la constriction post-orbitaire du frontal est réduite, peut-être en partie à cause du jeune âge du sujet; les sinus frontaux sont par contre très importants et plaident plutôt en faveur d'un âge adulte. Il existe une bosse frontale ou nodosité médiane apparemment plus ronde que longue; à 6 cm du bord sus-orbitaire, le frontal est épais de 7,5 mm.

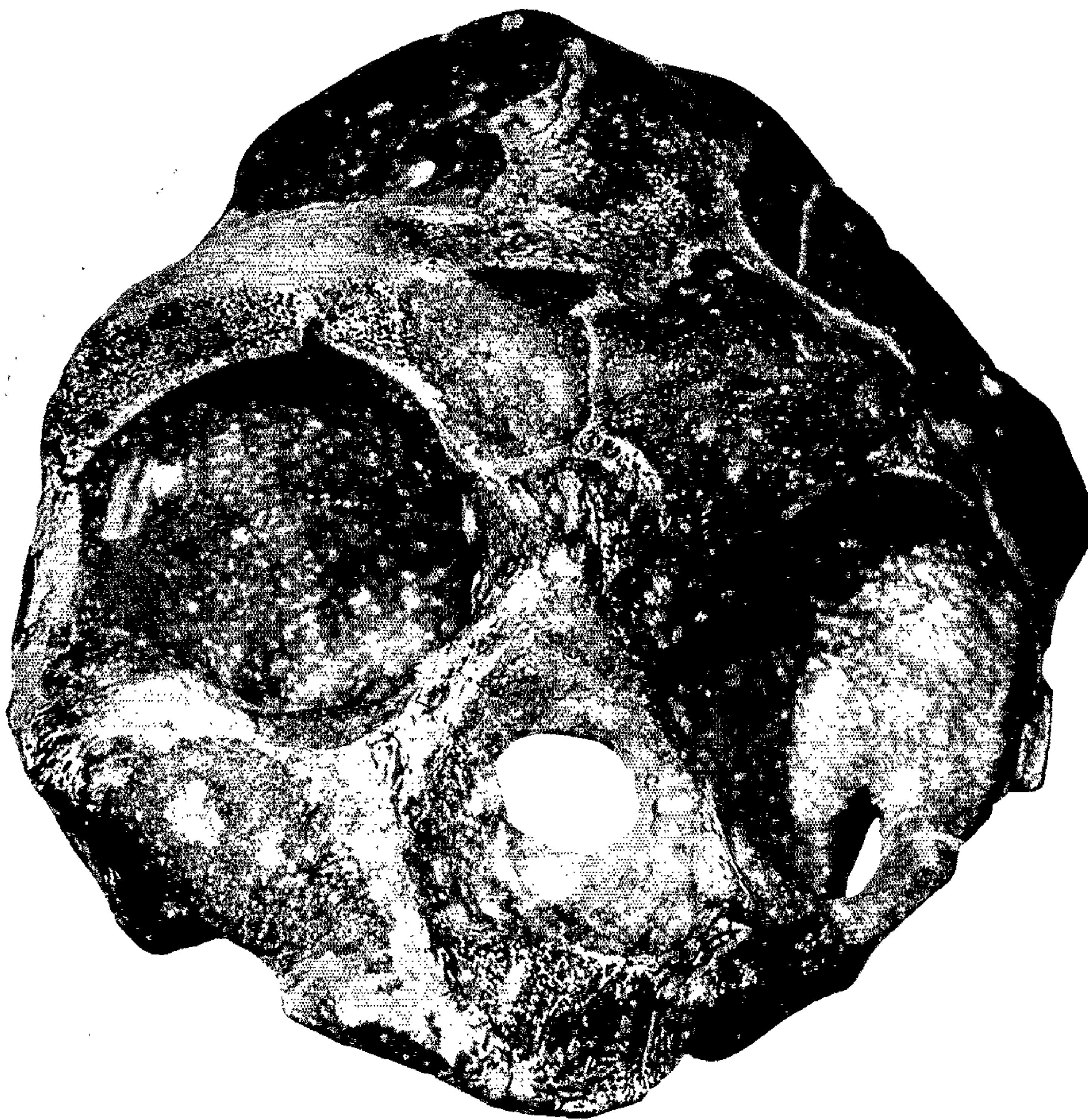
Le bourrelet sus-orbitaire est continu, à double courbe douce infléchie au centre; il est plus fort que celui des Australopithèques, moins que celui de la plupart des Pithécanthropes et soutenu par une puissante colonne jugale dont la forme en bourrelet se conserve jusqu'à la suture avec le maxillaire supérieur; l'obliquité vers l'arrière du processus frontal du jugal est très sensible et tout laisse supposer que la position du processus temporal était haute.

Les orbites sont très grandes et comparables à celles de l'Homme de Rhodésie; leur grand axe est horizontal et leur contour plus rectangulaire que rond comme chez les Pithécanthropes; l'orbite droite a 46 mm de large sur 35 de haut, soit un indice mésoconque de 76.

La pommette est forte, très angulée; la joue est creusée d'une fosse canine, excavée immédiatement en-dessous du bourrelet jugal sous la forme d'une dépression concave et continue jusqu'à la crête incisive qui relie le bord alvéolaire à l'angle inféro-interne de l'orbite; le prognathisme alvéolo-sous-nasal est marqué mais intégré à la face au lieu d'en être projeté comme chez *Australopithecus*; il est sans doute ici corrigé par l'arrondi du maxillaire très raboté et l'absence de crêtes canines.

La suture naso-frontale est rectiligne; elle est prolongée par celles, rectilignes aussi, entre frontal et maxillaire puis frontal et lacrymal, caractère décrit chez les Hommes de Solo; le lacrymal est, par suite, étroit et long. Le massif interorbitaire est court et rectangulaire, plus Pithécanthrope qu'Australopithèque; sa largeur, prise d'un point maxillo-frontal à l'autre, est de l'ordre de 27 mm. Les os propres du nez sont courts; leur profil est plus rectiligne que concave et ils commencent à présenter une opposition tectiforme. La hauteur du nez (du Nasion au point naso-spinal) est de 51 mm. L'orifice nasal est pyriforme. Il est large de 30 mm, ce qui donne à l'indice nasal une valeur de 49.

D'après son alvéole, la canine est petite; les incisives aussi, bien que sans doute un peu plus fortes que celles d'*Homo sapiens*; il n'y a apparemment pas de diastème entre elles et la canine.



Tchadanthropus uxoris, face, grandeur naturelle.

PLANCHE II.



Tchadanthropus uxoris, profil, grandeur naturelle.

En conclusion, on pourrait schématiser ainsi le crâne facial de *Tchadanthropus* : une région orbitaire massive entre un front large et haut de Pithécanthrope et un museau de tradition australopithécienne.

Nous pensons être en présence d'un Hominien dont le degré d'évolution anatomique se situerait entre les stades Australopithèque et Pithécanthrope (plus près d'ailleurs de ce dernier), ce que semble confirmer sa position stratigraphique (6); dans une perspective plus phylogénique et si le genre paléontologique *Homo* est défini comme nous l'envisageons, le « *Tchadanthrope* » est déjà très probablement un Homme.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) Y. COPPENS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3851.

(2) Y. COPPENS, *Actes du Ve Congrès Panafricain de Préhistoire et de l'étude du Quaternaire*, Santa-Cruz-de-Tenerife, septembre 1963 (sous presse).

(3) L. S. B. LEAKEY, P. V. TOBIAS et J. R. NAPIER, *Nature*, Londres, 202, no 4927, avril 1964, p. 7-9.

(4) Dont le genre zoologique *Homo* tel qu'on l'emploie habituellement n'est qu'un stade.

(5) *Tchadanthropus* en hommage au Pays et aux rives du Lac qu'il choisit pour vivre; *uxoris* en hommage à ma femme, Françoise A. Coppens qui l'a découvert.

(6) P. V. Tobias et G. H. R. von Koenigswald ont récemment distingué deux stades structuraux entre les Australopithèques et les Pithécanthropes (*Nature*, Londres, 204, no 4958, novembre 1964, p. 515-518); le plus ancien de ces stades est illustré, en Afrique par *Homo habilis* du bed I d'Oldoway, en Asie par *Meganthropus palæojavanicus* de Sangiran; le second en Afrique par le Telanthrope de Swartkrans et les Hominiens de la base du bed II d'Oldoway (MNK II), en Asie par le crâne du Pithécanthrope IV de Sangiran. Le Tchadanthrope serait probablement à rapprocher de ce deuxième stade.

(*Institut de Paléontologie du Muséum national d'Histoire naturelle, 8, rue Buffon, Paris, 5e.*)

PALYNOLOGIE. — *Age absolu de tourbes littorales en Normandie.* Note (*) de Mme **Georgette Delibrias** et M. **Henri Elhaï**, présentée par M. Roger Heim.

Quatre gisements littoraux de tourbes et dépôts organiques ont fait l'objet d'une datation absolue par le carbone 14. Celle-ci (de 3 000 à 1500 ans avant le Présent) confirme les déductions tirées de l'analyse pollinique qui avait été faite précédemment.

Des dépôts organiques d'eau douce ou de milieu saumâtre affleurent fréquemment sur les estrans de Normandie. Il s'agit le plus souvent de boue organique fine, formée en arrière de cordons littoraux sableux, généralement dans des creux interdunaires, à une altitude proche du niveau marin contemporain. Ceux que nous avons examinés sont situés entre 1 m et 2,50 m sous le niveau des plus hautes mers, pour leur partie supérieure. Le niveau marin s'est donc élevé depuis et l'on comprend du même coup la position actuelle de ces dépôts sur l'estran. L'analyse pollinique de ces formations, de même que l'examen des restes macroscopiques qu'elles contiennent souvent apportent des précisions sur les paysages végétaux contemporains au voisinage de la mer. Ces dépôts sont malheureusement fragiles et l'érosion marine peut en avoir rapidement raison sauf dans le cas où ils sont fossilisés sous les sables de l'estran ou sous des vases ou tangues saumâtres [Elhaï, 1963, ([1])]. L'altitude peut renseigner sur l'âge relatif à condition d'être prudent : suivant les lieux, le tassement intervient plus ou moins. Les renseignements que l'altitude apporte sont moins sûrs que ceux fournis par les spectres polliniques ou mieux encore par la datation absolue par le carbone 14.

Quatre gisements font l'objet de cette Note : Saint-Pair et Lingreville au Sud et au Nord de Granville, Nacqueville et Le Becquet à l'Ouest et à l'Est de Cherbourg. Chacun d'eux a donné lieu à une analyse pollinique et à un examen des « macrorestes » végétaux (Elhaï, 1963; C. Lambert, Laboratoire du Professeur Godwin, Cambridge). La conclusion qu'on peut légitimement en tirer par comparaison avec des séquences plus complètes du Post-Glaciaire en Normandie est qu'ils se sont formés soit à la fin du Subboréal, soit au début du Subatlantique, c'est-à-dire entre 1000 avant notre ère et quelques siècles après. La datation absolue effectuée par l'un des auteurs apporte à ce propos une confirmation intéressante.

Les mesures d'âge ont été effectuées par la méthode du carbone 14 : elles ont porté sur les débris organiques des différentes boues prélevées, toute trace de carbone minérale ayant été soigneusement éliminée par traitement chimique avant les mesures.

Le détecteur utilisé est un compteur proportionnel de 1 l, rempli de gaz carbonique à une pression de 1 atm. [G. Delibrias, M. T. Perquis 1958 (2)].

Saint-Pair. — Dépôt d'eau douce et saumâtre, de 30 cm d'épaisseur, à 2,50 m sous le niveau des plus hautes mers, à 85 m de la dune actuelle. Paysage végétal : Chênes et Aulnes dominants avec forte représentation du Tilleul (de 8 à 15 % du total des arbres). Age : 3 060 ± 160 ans, avant le Présent.

Lingreville. — Boue détritique en avant et sous la dune actuelle, à l'intérieur du havre; se suit sur plusieurs centaines de mètres et sur 60 cm d'épaisseur pour le banc principal. A livré des fragments de poteries et une tuile, ainsi qu'un fragment de statuette, Vénus anadyomène, tous datés du Gallo-Romain (Ier siècle) par J.-J. Hatt. Paysage végétal : Aulne dominant avec Chêne et Bouleau. Le Hêtre est présent (il est arrivé tard en Normandie). Age : 1520 ± 90 ans. Le paysage végétal ainsi que les poteries suggéreraient un âge un peu plus ancien.

Nacqueville. — Ce gisement, à l'Ouest de Cherbourg, est à 1,50 m sous les plus hautes mers. Il a livré autrefois [Bigot, 1942 (3)] des bracelets, une monnaie gauloise, des meules romaines. Une première analyse [Lemee, 1936 (4)] est confirmée par la nôtre : le Chêne, l'Aulne, le Bouleau dominent largement. Le Hêtre est présent à tous les niveaux. On a la preuve du passage d'un milieu saumâtre à un milieu d'eau douce. Age : 2 130 ± 150 ans.

Le Becquet. — A l'Est de Cherbourg, le gisement est à 1 m sous les plus hautes mers. La mare voisine de Tourlaville a livré dix haches en bronze. La végétation présente les mêmes caractères qu'à Nacqueville. Age : 2 130 ± 150 ans.

Ces quatre dates sont cohérentes; elles confirment pour les trois dernières ce que la végétation microscopique et macrocospique, l'altitude, les objets de fabrication humaine, avaient laissé prévoir. Pour Saint-Pair, l'âge un peu plus ancien correspond à un paysage végétal différent, spécialement marqué par l'absence du Hêtre.

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) H. Elhaï, *La Normandie occidentale entre la Seine et le Golfe Normand-Breton. Étude morphologique* (*Th. Lettres*, 1963, 624 pages, 136 figures, 8 planches et une carte hors texte, 32 pl. ph.).

(2) G. Delibrias et M. T. Perquis, *Bull. Inf. Sc. et Techn. du Commissariat à l'Énergie Atomique*, no 21, 1958, p. 1-3.

(3) A. Bigot, *La Basse-Normandie. Esquisse géologique et morphologique*, Caen, 1942, 125 pages, 45 planches, 3 cartes.

(4) G. Lemée, *L'Histoire forestière post-glaciaire en Basse-Normandie* (*Bull. Soc. Linn. Norm.*, 1939).

(*Centre des Faibles Radioactivités, C. N. R. S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise
et *Laboratoire de l'Institut de Géographie de Rouen.*)

GÉOPHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude comparative des taux de retombées radioactives maritimes et continentales.* Note (*) de MM. **Roger Chesselet**, **Daniel Nordemann** et Mlle **Claude Lalou**, présentée par M. Francis Perrin.

Des analyses quantitatives pratiquées par spectrométrie γ ont permis d'obtenir les rapports entre les taux de retombées radioactives maritimes (en Atlantique et en Méditerranée à proximité de la France) et continentales (sur la France). Ces rapports sont toujours supérieurs à 1 et compris entre 2 et 7.

La méthode de spectrométrie γ *in situ* que nous avons développée depuis 1960, permet la détermination quantitative directe de certains nuclides émetteurs γ, présents dans l'eau de mer. Parmi les émetteurs provenant des retombées radioactives issues des essais d'armes nucléaires dans l'atmosphère (1961-1962), les radioéléments zirconium 95-niobium 95 (périodes 65 et 35 jours), ruthénium 103 (période 40 jours), ruthénium 106-rhodium 106 (périodes 365 jours et 130 mn), ont pu être décelés et leurs concentrations mesurées dans les eaux de mer de surface, à l'occasion de différentes campagnes océanographiques (1).

Au cours de deux campagnes, l'une dans le golfe de Gascogne (août 1963), l'autre en Méditerranée occidentale (décembre 1963), de multiples stations de mesure nous ont permis de vérifier, entre 0 et 300 m de profondeur, le rôle de barrière joué par la thermocline dans la diffusion de ces produits. Les profils obtenus (*figure*) illustrent l'accumulation des radioéléments étudiés au-dessus de la thermocline.

Dans la couche superficielle de 0 à 50 m l'analyse de ces profils a permis de calculer, pour ces produits des coefficients de diffusion qui sont de l'ordre de 1 à 8 $cm^2.s^{-1}$ (2). Ces valeurs sont sensiblement égales à celles des coefficients de diffusion thermique turbulente déterminés par Saint-Guily (3) pour des eaux de Méditerranée voisines de celles que nous avons étudiées. La nette augmentation des concentrations constatée au niveau ou à l'approche de la thermocline a pu être reliée à une accumulation de fines particules (4). Ces particules ont la propriété de fixer en grande quantité les nuclides radioactifs (5) et leur accumulation au niveau de la thermocline a été observée par différents auteurs utilisant des mesures optiques [(6), (7)].

Au-dessous de la thermocline, on observe dans chaque cas, une diminution brutale des concentrations qui tombent au-dessous des limites de sensibilité de l'appareillage (8).

Les profils montrant la nette accumulation au-dessus de la thermocline permettent de calculer, en négligeant la faible fraction qui peut franchir cette barrière, les quantités de ces produits présents dans la mer à la date de nos mesures. Les retombées correspondantes ayant atteint la surface jusqu'à la date de la mesure peuvent être évaluées à partir de ce bilan.

Les océans peuvent donc être considérés comme de vastes collecteurs de retombées radioactives.

Nous avons alors comparé systématiquement les taux de retombées maritimes à ceux mesurés sur les stations continentales côtières, voisines des deux régions marines sur lesquelles ont porté nos investigations. L'analyse des retombées radioactives collectées à terre sous forme de poussières et de pluie, depuis la reprise des essais d'armes nucléaires jusqu'à la date de nos mesures, au moyen de collecteurs de 0,1 m^2 à 1 m du sol, a été effectuée, au laboratoire, par spectrométrie γ à haute sensibilité. Les activités résiduelles de la retombée sur les régions côtières ont été comparées aux activités résiduelles sur les régions marines, et pour chacune d'elles, le rapport entre retombées continentales et retombées maritimes a été calculé.

Le tableau I présente les différentes valeurs de ce rapport entre chacune des stations de mesure et la moyenne des groupes de stations terrestres voisines de la mer considérée.

TABLEAU I.

Positions des stations de mesures maritimes.	Rapport $\frac{\text{Retombées maritimes}}{\text{Retombées continentales (*)}}$ pour $^{95}Zr + {}^{95}Nb$.	pour $^{103}Ru + {}^{106}Ru\,{}^{106}Rh$.
Golfe de Gascogne (août 1963) :		
Stations II et III (45° 30 N, 5° 30 W)	4 ± 0,8	7 ± 3
Station V (44° 45 N, 3° 35 W)	2,8 ± 0,5	5 ± 1
» VI (44° 50 N, 3° 15 W)	2,6 ± 0,5	3,5 ± 1
» VII (45° 30 N, 2° 10 W)	2,4 ± 0,5	3 ± 0,5
» C (45° 30 N, 1° 05 W)	0,5 ± 0,3	2 ± 0,5
Méditerranée occidentale (décembre 1963) :		
Baie des Anges (43° 35 N, 7° 20 E)	3,8 ± 0,8	5,7 ± 1,7
Bordighera (43° 35 N, 7° 40 E)	3,8 ± 1,5	5,7 ± 2
Station large (43° N, 8° 05 E)	2,7 ± 0,7	2 ± 0,5
Calvi (42° 35 N, 9° 15 E)	2 ± 0,8	2,9 ± 1

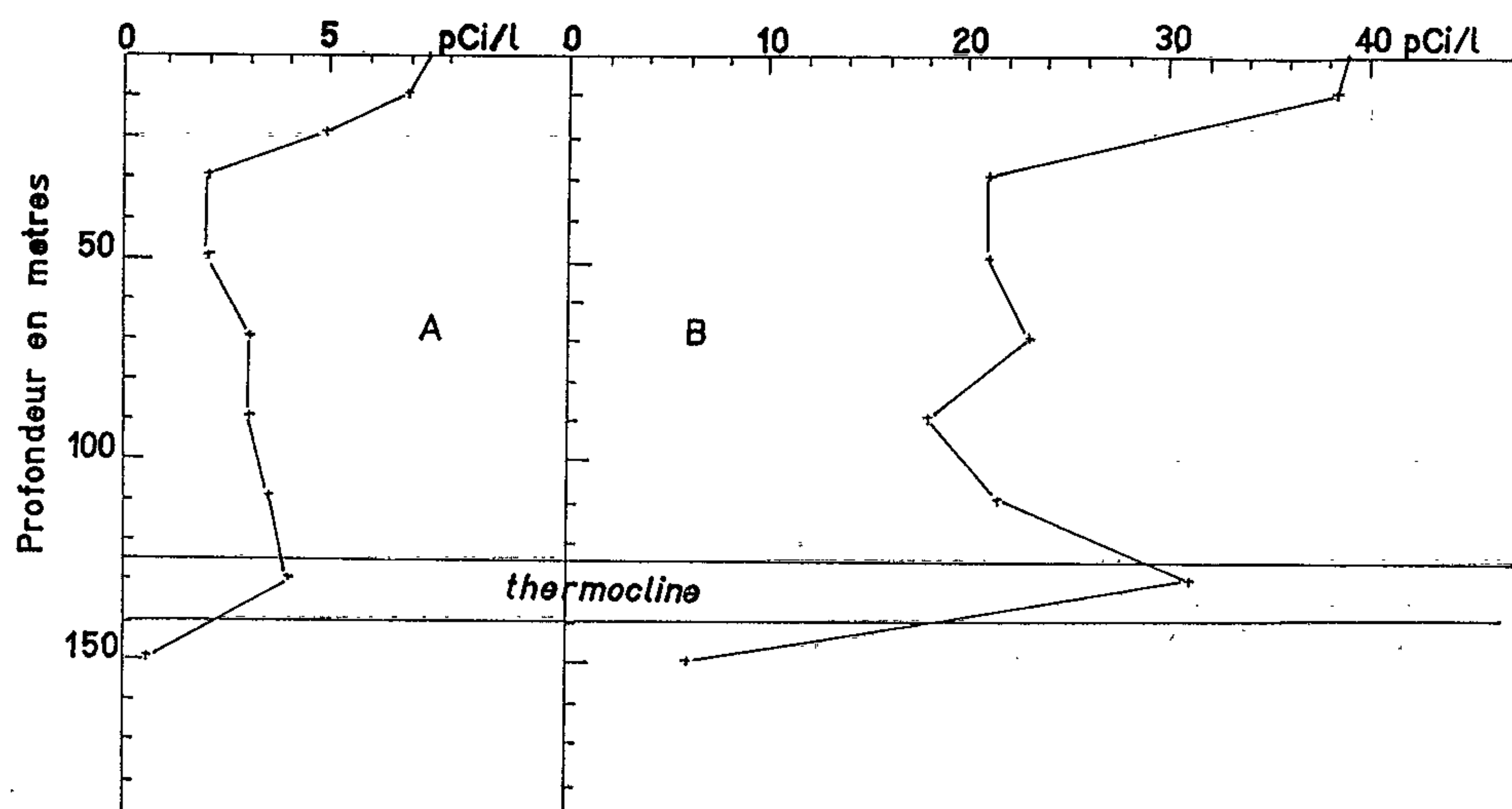
(*) Moyenne des quatre stations : Nantes, Bordeaux, La Rochelle, Arcachon (mesures γ en août 1963 de toutes les retombées d'octobre 1961 à août 1963) et des sept stations : Monaco, Mont Agel, Nice, Marignane, Perpignan, Ajaccio, Alger (mesures γ en décembres 1963 de toutes les retombées d'octobre 1961 à décembre 1963).

On constate que ce rapport est toujours supérieur à 1 et qu'il peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 7. Ces valeurs suivent sensiblement les mêmes variations pour les deux groupes de radioéléments étudiés. Dans le golfe de Gascogne, les valeurs moyennes de ce rapport ont tendance à croître avec l'éloignement des côtes. Pour la station C située au phare du Cordouan, la valeur basse du rapport concorde avec « l'effet de nettoyage » dû au débit solide de la Gironde (⁹).

Nos observations rejoignent celles de Bowen et Sugihara [10] qui, étudiant par radiochimie les répartitions du strontium 90 et du césium 137 dans la mer, ont constaté de plus fortes valeurs des taux de retombées sur les surfaces océaniques.

Deux groupes principaux d'explications peuvent être distingués pour rendre compte de la différence entre les taux de retombées maritimes et continentales :

1. Il est possible de mettre en cause le mode de collection des retombées continentales. En effet, si un pluviomètre est dans l'ensemble satisfaisant pour recueillir la fraction humide de la retombée, il n'en est pas de même pour la fraction sèche dont la collection est fonction des conditions météorologiques locales. De plus, l'environnement des collecteurs, par son effet de filtration plus ou moins important de l'air avant que celui-ci n'atteigne le collecteur, peut également contribuer à diminuer l'efficacité de collection [11].



Exemple de profil de concentration en : A, zirconium 95 + niobium 95; B, ruthénium 103 + ruthénium 106-rhodium 106 en fonction de la profondeur. Station de la baie des Anges, décembre 1963, 8 milles au Sud de Nice.

2. Il est également possible d'envisager le rôle de phénomènes à plus grande échelle mettant en cause les différences de comportement des masses d'air au-dessus des océans et au-dessus des continents : régimes différents d'injection des retombées à partir de la stratosphère, ou bien, différence des régimes des courants ascendants et descendants due à des différences de pouvoir réfléchissant des surfaces océaniques et continentales. D'autre part, le régime des précipitations au-dessus des océans est encore relativement mal connu, il semble cependant que la teneur en eau de l'air au-dessus des océans puisse expliquer, par ses valeurs élevées, le phénomène observé : les processus d'évaporation et de condensation continuelles

entraînant dans la mer une fraction importante des aérosols présents dans la basse atmosphère.

L'évaluation des retombées atmosphériques sur la surface de la terre doit donc tenir compte du fait que les taux de retombées radioactives mesurés dans les océans sont plus élevés que ceux mesurés sur les continents.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) R. CHESSELET, D. NORDEMANN, *Bull. Inst. Océan. Monaco*, 60, n° 1266, 1963.

(2) R. CHESSELET, C. LALOU et D. NORDEMANN, *C.I.E.S.M. Rap. et Proc. Verb. XIX*, 1965 (sous presse).

(3) B. SAINT-GUILY, *C.I.E.S.M. Rap. et Proc. Verb. XIX*, 1965 (sous presse).

(4) F. G. LOWMAN, *Disposal of Radioactive Wastes Monaco*, 1959, p. 106-148.

(5) R. CHESSELET et C. LALOU, *C.I.E.S.M. Rap. et Proc. Verb. XIX*, 1965 (sous presse).

(6) J. JOSEPH, *Proceeding of the UNESCO Symposium on Physical Oceanography*, Tokyo, 1955, p. 59-75.

(7) N. G. JERLOV, *Deep sea Research*, 5, 1958, p. 173-184.

(8) La sensibilité de l'installation est d'environ 2,0.10^{-12} Ci/l pour le ^{95}Zr + ^{95}Nb et d'environ 10.10^{-12} Ci/l pour le ^{103}Ru + ^{106}Ru ^{106}Rh.

(9) R. CHESSELET et C. LALOU, *Cahiers du C.E.R.B.O.M.*, 13, fasc. 1, 1964, p. 3-18.

(10) V. BOWEN et T. SUGIHARA, *In Radioecology*, Reinhold Pub., 1963, p. 135-139.

(11) B. C. NGUYEN, R. CHESSELET, G. LAMBERT et D. NORDEMANN, *Colloque international de la Health Physic Society*, Saclay, novembre 1963, p. 91-95.

(*Centre des Faibles Radioactivités,*
C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise
et *Service d'Électronique physique,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise.)

COSMOCHIMIE. — *Étude comparée des effets de saturation des raies de résonance paramagnétique électronique de la météorite Mighéi et des charbons.* Note (*) de MM. **Jules Duchesne**, **Pierre Cornil**, **Marcel Read** et Mme **Clotilde Deltour-Litt**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs montrent que la saturation du signal de résonance paramagnétique électronique de la météorite Mighéi se comporte comme celle des charbons. Ainsi, se complète l'analogie qu'ils avaient déjà mise en évidence en ce qui concerne le facteur *g* et la largeur des signaux. Toutefois, si les oses carbonisés sous vide entre 300 et 400°C fournissent des signaux analogues, une différence remarquable se manifeste en ce qui concerne la saturation, dont l'apparition a lieu dans ces derniers cas pour une puissance du champ magnétique excitateur beaucoup plus faible.

Par conséquent, on peut actuellement prétendre qu'au moins une fraction de la matière organique de la météorite s'identifie à un charbon naturel, ce qui résout le dilemme en faveur d'une origine biogénique de cette dernière.

Récemment, Duchesne et coll. [(1), (2), (3)] ont démontré, pour la première fois, que toute une série de météorites carbonées telles que Alais, Cold Bokkeveld, Mighéi et Nogoya, sont caractérisées par la présence de radicaux libres organiques, à une concentration de l'ordre de 10^{17} centres par gramme de matière carbonée, qui se manifestent par l'apparition, en résonance de spin électronique, de singulets étroits d'environ 8 Oe, correspondant à des facteurs *g* évoluant de 1,960 à 2,002.

Sur cette base, ils ont réussi à démontrer :

1° que la matière organique est distribuée plus ou moins uniformément dans le volume de la météorite et ne peut, par conséquent, être l'objet d'une contamination;

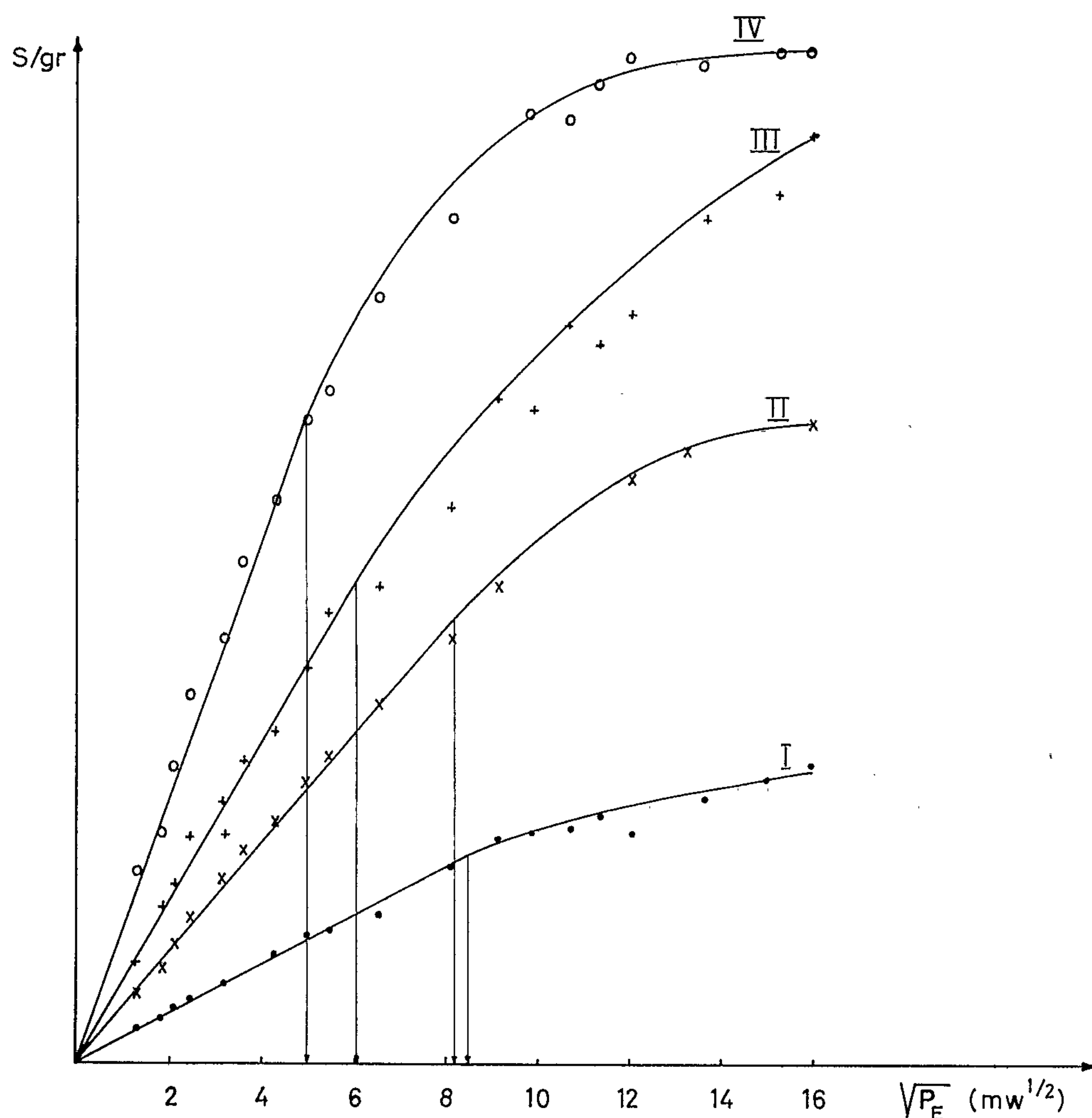
2° que, tant par leur largeur que par leur *g*, les raies en cause correspondent très exactement à celles qui caractérisent les lignites et les charbons.

En dépit de cette analogie frappante, il n'était cependant pas encore possible de trancher, de manière décisive, la question de savoir s'il s'agissait d'une matière résultant d'une activité biotique ou bien d'une simple carbonisation, entre 300 et 400°C. Dans ce dernier cas, en effet, on sait qu'on obtient des signaux analogues à ceux des charbons naturels (4). Le but de cette Note est de tenter de résoudre le dilemme en cause par l'examen comparé d'un troisième facteur, à savoir la saturation des raies paramagnétiques. C'est la météorite Mighéi qui a été soumise à l'expérimentation, car elle présente le signal le plus net qui correspond à un *g* pratiquement non affecté par le ferromagnétisme interne.

L'appareillage et la méthode de détection sont analogues à ceux décrits dans une Note précédente (2).

Dans la figure, on a représenté, pour Mighéi, pour un charbon naturel correspondant à une teneur en carbone d'environ 85 %, pour un lignite de Bergheim (bassin du Rhin) et pour du saccharose carbonisé sous vide

à 300°C, l'évolution de la surface des raies exprimée en unités arbitraires et ramenée à une même quantité de matière carbonée, en fonction de la racine carrée de la puissance émise par le klystron, à un facteur constant près. On constate que les singularités, caractérisant l'apparition de la saturation de la météorite et du charbon, sont pratiquement confondues, ce qui confirme la parenté des deux types de matière responsables.



Courbes de saturation des raies de Mighéi (I),
du charbon (II), du lignite (III) et du saccharose carbonisé (IV).
Les flèches correspondent au domaine d'apparition de la saturation.

Par contre, à cet égard, le saccharose présente un comportement très différent, puisque la singularité correspondante se produit à une puissance émise trois fois plus faible que pour la météorite. Il est à noter qu'une variation de 100°C de la température de carbonisation ne modifie pas ce résultat. Quant au lignite, moins évolué que le charbon, il est caractérisé par une saturation supérieure, mais comparable, à celle du saccharose.

Il ne semble donc plus faire de doute que la matière carbonée de la météorite y est bien organisée sous la forme d'un charbon naturel. Dans ces conditions, on peut affirmer que l'idée d'une vie préexistant sur la planète parente, ayant donné lieu aux météorites carbonées, a désormais atteint les confins d'une vérité scientifique établie.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) F. VILLÉE, J. DUCHESNE et J. DEPIREUX, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2376.

(2) J. DUCHESNE, J. DEPIREUX et C. LITT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1891.

(3) J. DUCHESNE, J. DEPIREUX et C. LITT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4776.

(4) D. E. G. AUSTEN, D. J. E. INGRAM et J. G. TAPLEY, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 400.

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

BOTANIQUE. — *Contribution à l'étude des enveloppes polliniques chez* Dioon edule, Stangeria paradoxa, Ceratozamia mexicana, Cycas revoluta *et* Encephalartos villosus. Note (*) de M. **Jean-Claude Audran**, présentée par M. Roger Heim.

Cette étude concerne la structure de la paroi pollinique, en particulier au niveau des sillons, et met en évidence une formation de nature pectique séparant l'intine de l'exine.

Chamberlain [1] chez *Dioon edule* et *Ceratozamia mexicana*, Lang [2] chez *Stangeria paradoxa*, Afzelius [3] chez *Cycas revoluta* et Sedgwick [4] chez *Encephalartos* sp. ont déjà étudié sommairement la paroi du grain de pollen de ces Cycadales.

Notre matériel provient de l'Institut botanique de Lisbonne. Ce pollen a été étudié en microscopie optique, d'une part à l'état pulvérulent, étant alors soumis à divers traitements : brève acétolyse, écrasement en milieu aqueux, action de la soude à 10 %, de l'acide sulfurique concentré, du lugol; d'autre part au moyen de coupes (5 à 10 μ) de sacs polliniques fixés peu avant l'anthèse par les mélanges de Helly, de Regaud, de Nevaschine et qui furent colorées par le noir Soudan, la safranine-bleu de méthyle, le rouge de ruthénium. Par ailleurs, nous avons observé ce matériel en lumière polarisée.

Nous décrirons d'abord l'aspect extérieur des grains de pollen des cinq genres envisagés tel qu'ils se présentent au moment de l'anthèse et après réhydratation; puis nous analyserons la structure physique et la composition chimique de leurs enveloppes.

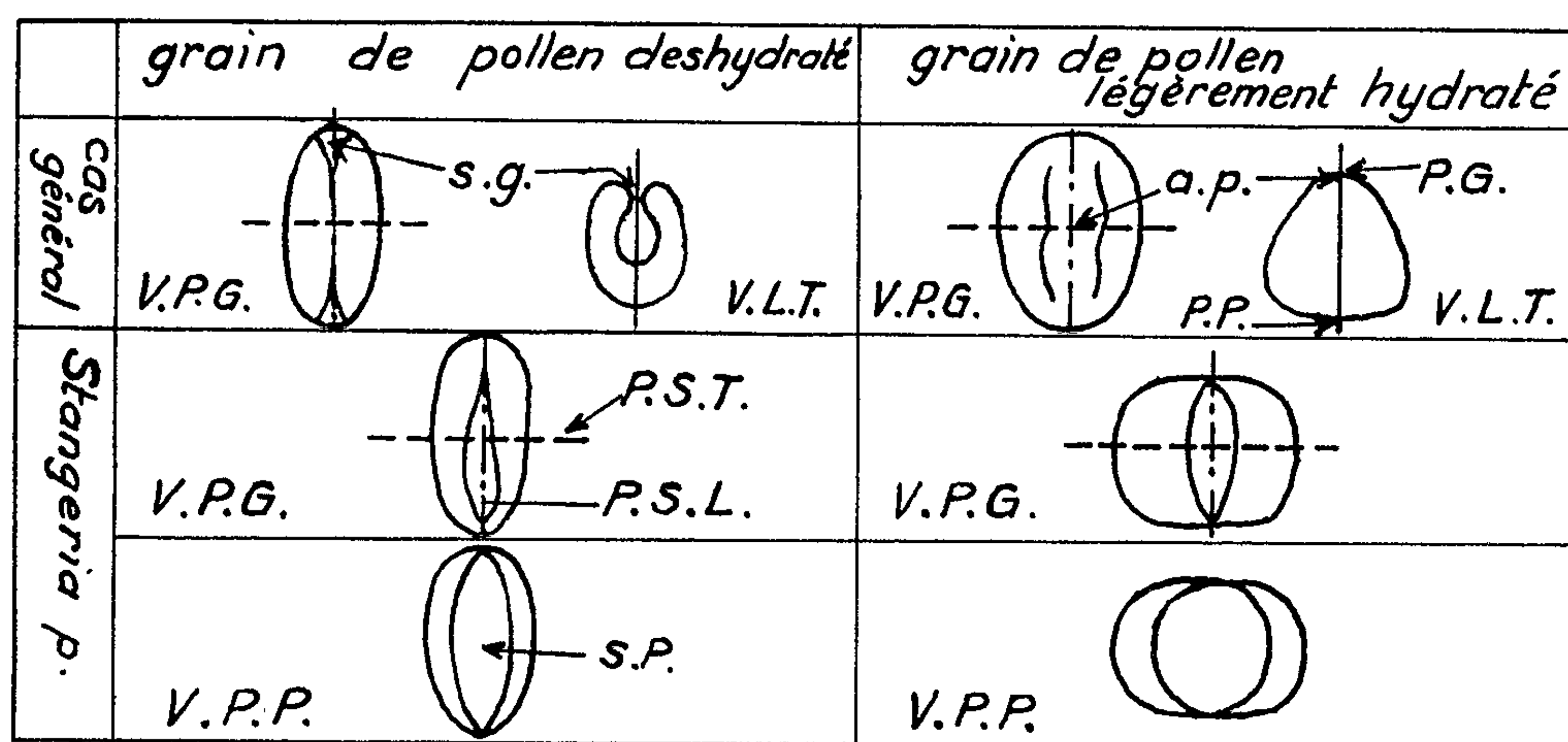


Fig. 1. — Schéma expliquant l'évolution de la forme du grain de pollen au cours de la réhydratation et l'évolution relative du sillon germinal.

a. p., axe polaire; P. G., pôle germinal; P. P., pôle prothallien; P. S. L., plan de symétrie longitudinal; P. S. T., plan de symétrie transversal; s. g., sillon germinal; S. P., sillon prothallien; V. L. T., vue latérale transversale; V. P. G., vue polaire germinale; V. P. P., vue polaire prothalienne.

Les grains de pollen recueillis au moment de la déhiscence du sac pollinique sont fortement déshydratés et contractés : ils possèdent alors une forme subelliptique dont l'axe et les deux plans de symétrie sont définis sur la figure 1.

Le grain de pollen de *Dioon edule* n'est symétrique que selon un plan parallèle au sillon germinal, alors que les grains de pollen des quatre autres genres possèdent un deuxième plan de symétrie perpendiculaire au

Ceratozamia m.	Encephalartos v.	Stangeria P.	Cycas r.	Dioon e.
28 µ × 36 µ	24 µ × 27 µ	23 µ × 26 µ	22 µ × 25 µ	22 µ × 24 µ

Fig. 2. — Tableau classant les grains de pollen de cinq genres de Cycadales en fonction de leur taille décroissante (les mesures sont des moyennes).

premier (*fig.* 1). Un sillon profond, très étroit, dont les lèvres sont le plus souvent en contact et peuvent même se recouvrir partiellement, marque

numération des couches	nature chimique	DIOON			STANGERIA			CERATOZAMIA			CYCAS			ENCEPHALARTOS		
		b	c	s	b	c	s	b	c	s	b	c	s	b	c	s
I	lipides cutine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
II	lipides subst. azotées	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
III	lipides cutine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
IV	lipides subst. azotées	+	+	—	—	+	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—
V	lipides	+	+	—	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—
VI	lipides cutine	+	+	—	—	+	—	—	+	—	+	+	—	—	—	—
VII	lipides	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VIII	lipides subst. azotées composés pectiques	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
IX	composés pectiques cellulose (trace)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
X	composés pectiques cellulose	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Fig. 3. — Tableau groupant toutes nos observations concernant la paroi pollinique. Sur le schéma des grains de pollen en tête de chaque colonne, seul le feuillet VI a été représenté. On se reportera à la figure 4 pour complément. +, feuillet présent; —, feuillet absent; *b*, base; *c*, côté; *s*, sommet.

le pôle germinal (*fig.* 1). A l'opposé, le pôle prothallien (*fig.* 1) est arrondi, sauf chez *Stangeria paradoxa* où il se déprime, créant ainsi un deuxième sillon, qualifié de prothallien, plus large et moins profond que le sillon germinal.

Au cours de la réhydratation, le grand axe du grain de pollen coïncide encore avec le plan du sillon germinal chez tous les genres étudiés, sauf chez *Stangeria paradoxa* (*fig.* 1). En effet, dans ce dernier genre, la présence du sillon prothallien fait que le gonflement du grain se réalise surtout de

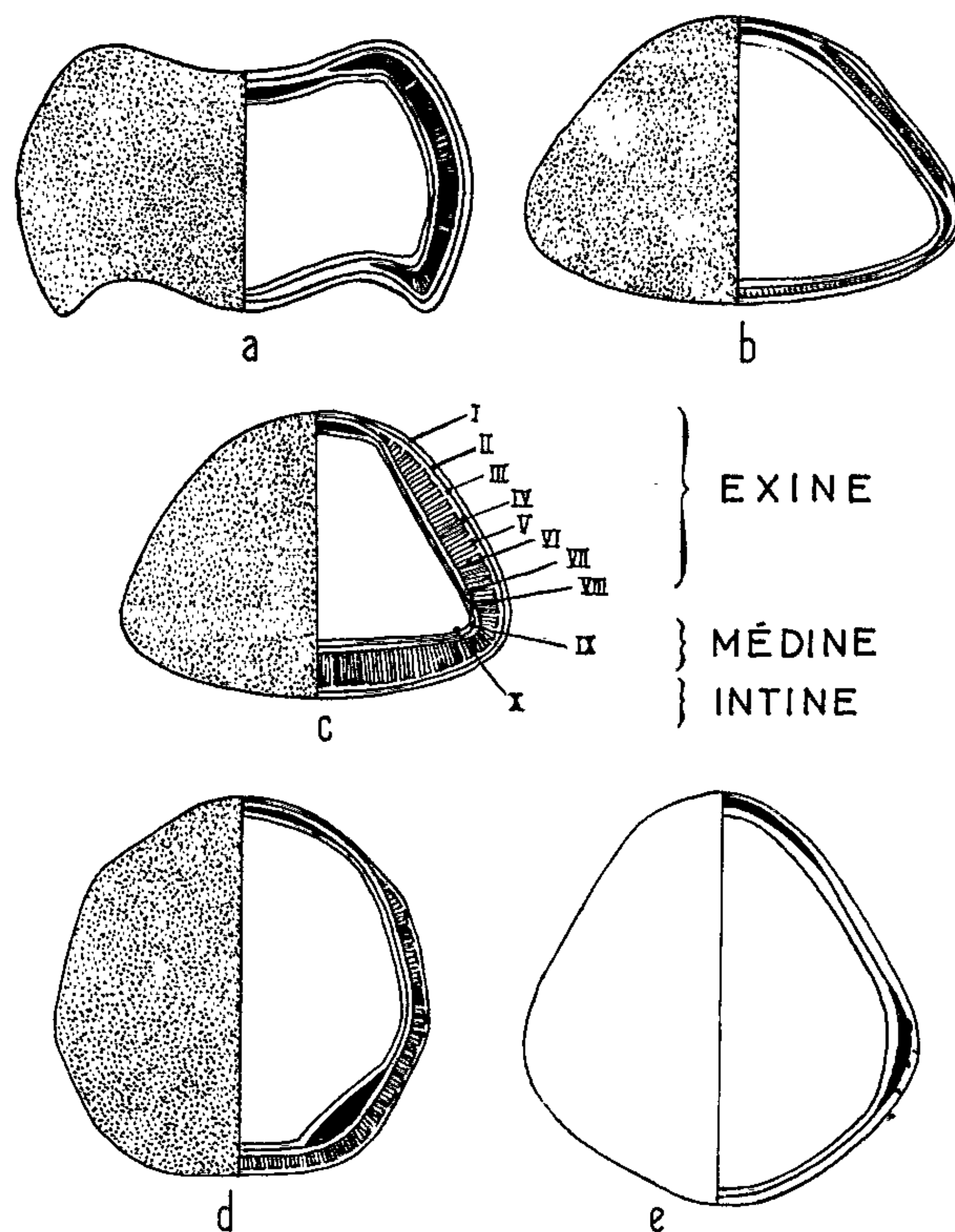


Fig. 4. — Diagramme des grains de pollen observés, montrant les rapports et la composition de l'axine, de la médine et de l'intine. (*a*, *Strangeria paradoxa*; *b*, *Ceratozamia mexicana*; *c*, *Dioon edule*; *d*, *Cycas revoluta*; *e*, *Encephalartos villosus*).

part et d'autre du sillon germinal, entraînant ainsi une modification de forme telle que le grand axe d'un grain réhydraté est perpendiculaire à celui du même grain non réhydraté : le sillon germinal apparaît alors transversal.

Lisse chez *Encephalartos villosus*, l'exine présente une fine ornementation superficielle grumeleuse chez *Dioon edule*, *Ceratozamia mexicana* et *Stangeria paradoxa*; tandis que, chez *Cycas revoluta*, elle est vermiculée.

La taille des grains de pollen des différents genres étudiés est indiquée par ordre de valeur décroissante dans le tableau de la figure 2.

Le tableau de la figure 3 résume nos observations concernant la composition des parois polliniques. En le confrontant aux diagrammes des grains de pollen de la figure 4 nous constatons que :

1° l'exine et l'intine sont toujours séparées par une couche moyenne pectique, que nous appelons IX, et qui, en raison de ses caractères physiques et chimiques, s'homologue à la médine définie par Saad (5);

2° la présence d'un sillon coïncide avec un amincissement de l'exine et non avec son absence totale. Cette diminution d'épaisseur de l'exine au niveau des pôles germinal et prothallien (*Stangeria p.*) est en rapport avec la discontinuité des feuillets IV, V, VI et VII.

— Chez *Cycas revoluta* et *Encephalartos villosus*, la médine présente à la base des côtés un épaississement circulaire visible quel que soit l'état du grain; chez *Ceratozamia mexicana* et *Stangeria paradoxa*, cette formation basale annulaire n'apparaît qu'après une réhydratation maximale; chez *Dioon edule*, elle n'est plus visible.

Notre étude des parois polliniques des cinq genres de Cycadales suggère donc une relative homogénéité de structure à l'intérieur de l'ordre.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) *Bot. Gaz.*, 47, 1909, p. 215-236 et 53, 1912, p. 1-19.

(2) *Ann. Botany*, 2, 1897, p. 421-438.

(3) *Bot. Not.*, 108, 1955, p. 141-143.

(4) *Bot. Gaz.*, 77, 1924, p. 300-310.

(5) *Grana paly*, 2, 1959, p. 3-31.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Reims Moulin de la Housse.*)

MYCOLOGIE. — *Recherches sur la germination des spores du* Trichothecium roseum *Link* ex *Fr.* Note (*) de M. **Patrick Joly**, présentée par M. Roger Heim.

Chez les spores bicellulaires du *T. roseum*, les deux loges ont des aptitudes physiologiques générales identiques mais, contrairement à ce qu'on observe chez les thallospores pluricellulaires, la germination se fait, chez les spores fraîchement mûres, préférentiellement par la loge basale; en outre, il n'est pas possible de mettre en évidence des inhibitions mutuelles de la germination entre les deux loges d'une même spore.

Le *Trichothecium roseum* Link *ex* Fr. produit des spores à deux loges inégales dont la valeur et le mode de formation sont restés longtemps controversés. A la suite des travaux de Matruchot ([1]), on a généralement considéré que la cellule basale de chaque spore conservait une activité végétative, émettant latéralement une spore fille; répété de spore en spore, ce processus conduit à la formation d'un « épi » de spores au sommet du sporophore. Ingold ([2]) donne une autre interprétation de la fructification : les spores sont toutes formées successivement au sommet du sporophore; chacune détachant et repoussant celle qui l'a précédée; la première émise, c'est-à-dire la plus apicale, est seule dans le prolongement du sporophore; toutes les autres sont inclinées alternativement d'un côté et de l'autre, leur cicatrice basale se trouvant alors déportée latéralement. Selon Meyer ([3]), la première spore, terminale et érigée, s'isole du sporophore qui bourgeonne alors, juste sous son insertion, une spore latérale, inclinée. Lorsque cette dernière est suffisamment développée, une cloison se constitue juste au-dessous de son point d'attache, englobant donc un faible tronçon du sporophore au sein de la cellule inférieure de la spore. Enfin, il signale n'avoir jamais pu observer aucune permanence d'une activité végétative chez la loge basale.

Contrairement à l'interprétation de Matruchot qui attribue aux deux loges des natures et des fonctionnements distincts, celle d'Ingold ne laisse voir aucune différence entre elles. Meyer prend une position intermédiaire : la loge basale n'apparaît plus directement génératrice de spore fille et ne montrerait aucune activité végétative particulière, mais elle n'est pas, de par sa formation, rigoureusement homologue de la loge apicale puisqu'elle englobe une faible fraction du sporophore. Ces divergences sur la genèse des spores du *T. roseum* rendaient nécessaires une analyse des potentialités de chacune des loges et une comparaison de leurs comportements au cours de la germination.

Les potentialités physiologiques générales de chacune des loges d'une même spore sont sensiblement identiques entre elles et égales à celles de

la souche originelle obtenue par semis plurispore (tableau I), tant pour la vitesse de croissance que pour le poids sec ou le taux de sporulation. Les deux loges de la spore ont donc des possibilités physiologiques équivalentes.

TABLEAU I.

Caractères physiologiques des cultures monoloculaires obtenues à partir d'une même spore du T. roseum.

	Vitesse de croissance linéaire (μ/h).	Poids sec de mycélium (par flacon de culture) (g).	Taux de sporulation (par flacon de culture).
Cultures provenant de la loge basale......	163,6	0,138	76,5.10[6]
Cultures provenant de la loge apicale.....	163,4	0,139	76,6 »
Cultures-témoins (souche mère originelle).	164,8	0,138	78,3 »

Nous savons d'autre part [(4), (5)] que, chez les thallospores pluricellulaires, il existe des inhibitions entre spores lorsqu'on réalise des germinations massives : le taux global de germination (c'est-à-dire la proportion de spores germées, sans tenir compte de la ou des loges en cause) y est plus faible qu'en condition monospore et, en même temps, le nombre moyen de loges actives par spore s'abaisse. Toutefois, la reprise d'activité demeure, pour chaque loge, un phénomène aléatoire : toutes, au sein d'une spore donnée, ont sensiblement les mêmes chances initiales de germer, mais dès que l'une d'entre elles amorce ses processus de germination, elle inhibe ses voisines. Chez le *Trichothecium roseum*, les phénomènes apparaissent quelque peu différents (tableau II). Ici aussi, le taux global de germination

TABLEAU II.

Comparaisons entre germinations massives et monospores chez le T. roseum (*spores âgées de trois semaines*).

	Germination	
	monospore (%).	massive (%).
Taux global de germination..................	92,6	11,2
Loge basale seule germée....................	43,3	70,1
» apicale seule germée....................	28,9	21,5
Germinations doubles........................	27,8	8,4

s'abaisse fortement lorsqu'on passe du semis monospore au semis massif, mais les deux loges de la spore n'ont pas le même comportement : les

proportions relatives de germinations simples de la loge basale s'accroissent, celles de sa compagne et celles des germinations doubles décroissent fortement; en outre, quel que soit le mode de semis, la loge basale reprend son activité avec une fréquence beaucoup plus élevée que celle de l'autre cellule. Contrairement à ce qui se passe chez les *Alternaria* (4) et chez le *Torula herbarum* (Pers.) Link (5), nous sommes ici en présence de spores biloculaires dont la germination se fait, au moins chez les spores encore jeunes (âgées de trois semaines), préférentiellement par la loge basale : chez le *Trichothecium*, les aptitudes à reprendre leurs activités ne sont donc plus égales et aléatoires pour chacune des deux loges. De plus, la loge apicale se montre ici plus sensible aux inhibitions de masse et la forte prépondérance des germinations simples de la seule loge basale dans les semis massifs peut résulter principalement de cette inhibition préférentielle, intervenant tant dans les germinations simples potentielles de la loge apicale que dans les germinations qui auraient pu être doubles.

Puisque la loge apicale germe avec une fréquence moindre que celle de sa compagne et se montre plus sensible qu'elle aux inhibitions de masse, comment se comporte-t-elle vis-à-vis des inhibitions entre loges de la même spore, si ces dernières existent ? Pour cela, il était intéressant d'étudier les réactions des spores isolées après qu'on ait détruit les premiers tubes germinatifs émis : ce procédé permet de lever les inhibitions entre loges d'une même spore chez les thallospores pluriloculaires (4). Chez le *Trichothecium*, c'est la loge ayant déjà émis une hyphe qui, dans tous les cas, germe à nouveau; nous avons toujours obtenu ce même résultat, quelle que soit, dans les germinations simples, la position, apicale ou basale, de la loge; chez les spores ayant montré une première germination double, les deux loges émettent chacune une nouvelle hyphe. Les phénomènes de germinations successives d'une même loge après destruction de la jeune hyphe émise existent donc ici et l'on obtient facilement une troisième régénération. Par contre, la loge éventuellement demeurée inactive lors de la première germination le reste définitivement alors que celles ayant émis une hyphe qu'on détruit ne sont soumises à aucune inhibition de la part de leur voisine, que cette dernière ait aussi germé ou non.

Tous ces faits amènent à penser que, si les inhibitions de masse existent chez le *Trichothecium*, les deux loges d'une même spore placée en germination monospore n'agissent pas l'une sur l'autre. L'inactivité de l'une des loges chez certaines spores pourrait alors provenir simplement de ce qu'elle n'est pas, au moment de l'expérience, physiologiquement apte à germer, sans que cela n'implique l'existence d'un inhibiteur hypothétique émis par sa voisine capable d'émettre une jeune hyphe. En particulier, si les loges apicales sont plus rarement actives chez les spores âgées de trois semaines, ce peut être l'effet d'une condition souvent encore immature à ce stade. Dans ce cas, la germination préférentielle des loges basales

devrait s'atténuer si on laisse les spores vieillir. Les recherches à ce sujet, encore en cours, semblent effectivement incliner dans ce sens.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) L. MATRUCHOT, *Recherches sur le développement de quelques Mucédinées*, Paris, 1892, 111 pages.
(2) C. T. INGOLD, *Trans. Brit. Mycol. Soc.*, 39, 1956, p. 460-464.
(3) J. A. MEYER, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 74, 1958, p. 236-248.
(4) P. JOLY, *Le genre* Alternaria, Paris, 1964, 250 pages.
(5) P. JOLY, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 80, 1964, p. 186-196.

(Laboratoire de Cryptogamie du Muséum National d'Histoire naturelle, 12, rue de Buffon, Paris, 5e.)

LICHÉNOLOGIE. — *Sur l'ontogénie du périthèce chez le Pyrénolichen* Dermatocarpon miniatum *(L.) Mann.* Note (*) de Mme **Marie-Claude Janex-Favre**, présentée par M. Roger Heim.

Le Pyrénolichen *Dermatocarpon miniatum* (L.) Mann. appartient à l'ordre des Verrucariales, dont la position systématique demeure encore discutée, puisque R. Santesson (1950) ([1]) en fait des Ascohyméniaux (elles auraient des paraphyses vraies), tandis que M. Chadefaud (1960) ([2]) les rapproche des Pyrénomycètes Dothidéens (leurs asques étant du type bituniqué-nassascé) et que d'après les recherches ontogéniques de H. W. Doppelbaur (1960) ([3]) il semble que ce soient des Ascoloculaires.

Nos observations sur les périthèces de ce Lichen, déjà étudié par Doppelbaur, ont été faites sur des coupes à la paraffine (5 μ; fixation au Nawaschine ou au Helly; coloration à l'hématoxyline ferrique, puis à l'éosine). Elles nous ont permis de distinguer les six stades ontogéniques suivants.

Stade I. — La plus jeune ébauche d'ascocarpe que nous ayons reconnue se compose d'un petit *massif primordial* (*p*) d'hyphes bien colorées par l'éosine, situé à l'intérieur du thalle, dans la couche gonidiale, mais dans une zone dépourvue de gonidies. De ce massif se dégagent (sauf cas exceptionnels) d'un à huit filaments (*t*) qui, fortement colorables et cloisonnés en cellules uninucléées, croissent vers la surface du thalle.

Stade II (*fig.* 1). — Rapidement, l'ébauche devient plus compacte et piriforme, avec le gros bout du côté interne et un diamètre équatorial d'environ 40 μ. Sa partie proximale globuleuse dérive du massif *p*; les hyphes s'y disposent en plusieurs pelotons, qui doivent être des *pelotons ascogoniaux* (*pa*). Sa partie distale, plus étroite, est formée par les filaments *t*, qui se dégagent de ces pelotons, atteignent puis dépassent la surface du thalle, et doivent être des *trichogynes*.

Tandis que l'appareil ascogonial se développe ainsi, la partie globuleuse de l'ébauche s'entoure d'une *enveloppe* annulaire (*e*), qui est en réalité un manchon d'hyphes verticales appliquées contre sa surface. Ces hyphes naissent autour de la base de l'ébauche, aux dépens de cette base ou du thalle sous-jacent. Elles englobent, outre les pelotons fertiles, les éléments stériles qui se trouvaient primitivement entre eux, et qui composent avec eux ce que M. Chadefaud nomme un *carpocentre* (*c*).

Stade III (*fig.* 2). — Il y a ensuite dégénérescence des trichogynes. Puis les éléments stériles du carpocentre cessent d'être reconnaissables, tandis que les pelotons ascogoniaux engendrent une masse de *cellules sporophytiques*, de forme irrégulière, plus grandes que celles des pelotons. Lorsque leurs noyaux sont visibles, on constate qu'elles sont parfois plurinucléées, plus souvent pourvues de deux noyaux. Il doit s'agir de

ce que M. Chadefaud appelle un « pro-sporophyte », se cloisonnant ou déjà cloisonné en « cellules carposporales » dicaryotiques.

Autour du carpocentre ainsi transformé, l'enveloppe s'épaissit, par multiplication de ses premiers éléments et adjonction de nouvelles hyphes. Primitivement annulaire, elle se développe vers le haut, de façon à coiffer l'apex du carpocentre, dont la base seule demeure libre et en contact avec le thalle.

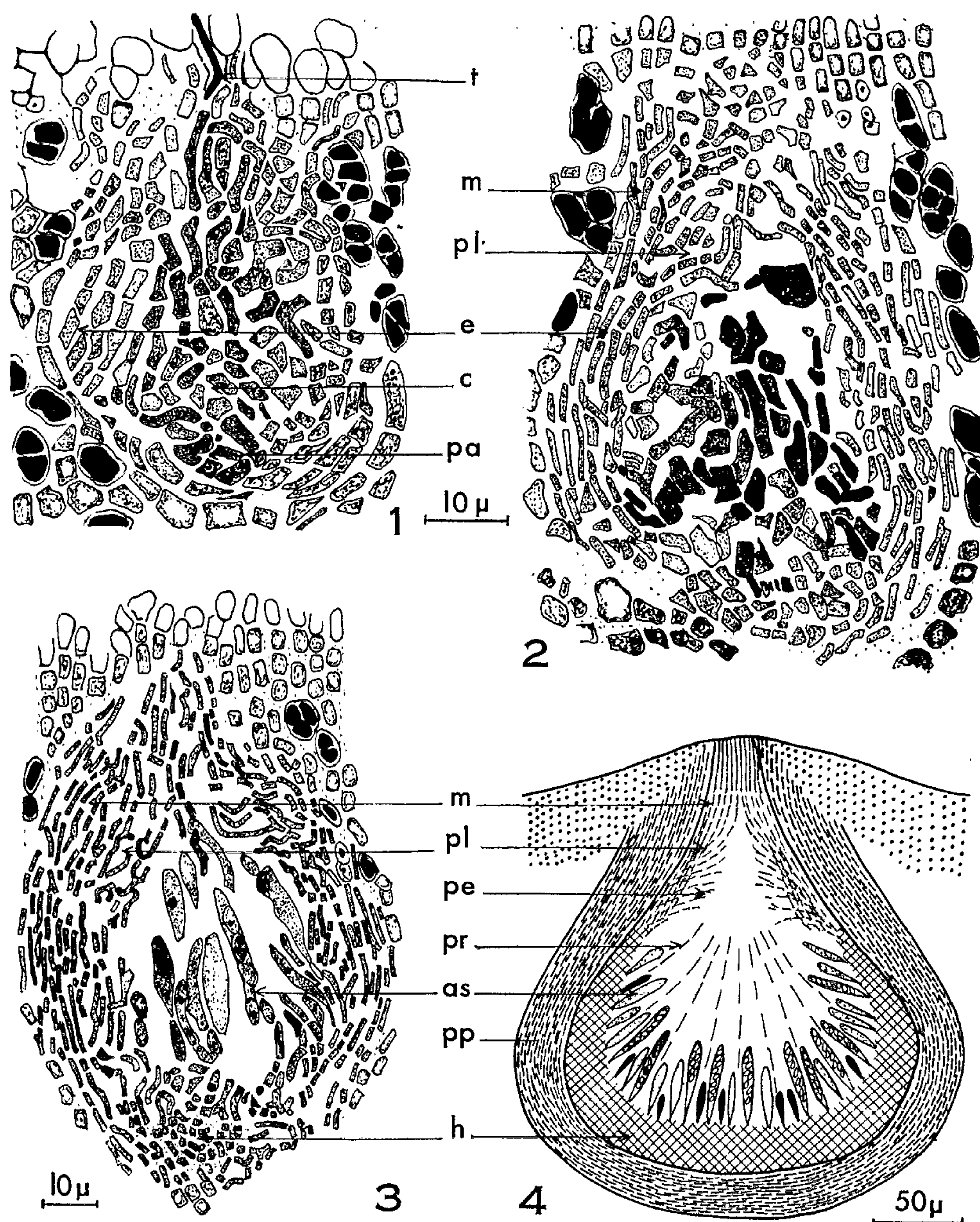


Fig. 1 à 4. — Développement du *Dermatocarpon miniatum* (*voir* le texte).
t, trichogyne; *m*, manchon du col; *pl*, tissu plexiforme du col; *e*, enveloppe; *c*, carpocentre; *pa*, peloton ascogonial; *pe*, périphyses; *pr*, paraphyses; *as*, asques; *pp*, paroi périthéciale; *h*, hypothécium.

Le jeune périthèce s'accroît en diamètre et en hauteur. Sa croissance est particulièrement marquée au sommet, où se forme l'ébauche du *col.* Celle-ci est entourée d'un *manchon* d'hyphes dressées (*m*), en continuité avec celles de l'enveloppe. Elle est remplie par un tissu interne plexiforme (*pl*), formé de filaments qui, partant eux aussi du sommet de l'enveloppe, s'incurvent vers l'axe du col et s'entremêlent.

Stade IV. — Quand le diamètre équatorial du jeune périthèce atteint 70 μ, l'enveloppe se ferme sous le carpocentre. En même temps elle s'épaissit et produit la *paroi périthéciale* (*pp*), formée de cellules à membrane épaissie et cytoplasme réduit, et le *tissu sous-pariétal* (*sp*), à cellules non modifiées.

Dans le carpocentre, les grosses cellules sporophytiques sont plus faiblement colorables. Il s'y ajoute des filaments ramifiés, très fortement sidérophiles, ce qui y rend l'observation des noyaux impossible : il peut s'agir des premières *hyphes ascogènes.*

Stade V (*fig.* 3). — C'est celui où se forment la *cavité périthéciale* et les premiers *asques.*

Sur le fond de la cavité, le tissu sous-pariétal devient un *hypothécium* (*h*) en forme de coupe, compact et formé de cellules polygonales. L'appareil sporophytique tapisse intérieurement cette coupe. Les jeunes *asques* (*as*) s'allongent vers le centre de la cavité.

Les préparations par écrasement de périthèces arrivés à ce stade montrent que les asques sont engendrés et portés par des *hyphes ascogènes* à anses latérales, donc sans doute dicaryotiques, constituant ce que M. Chadefaud nomme un « asco-sporophyte ».

Ces hyphes se développent rapidement, aux dépens des cellules dicaryotiques en lesquelles s'était divisé le pro-sporophyte, qui de ce fait se réduit considérablement. Peut-être joue-t-il en outre un rôle nourricier, car nous n'avons pas observé de tissu nourricier distinct. Très vite, dans chaque asque, se forment huit *ascospores.*

Le *col* se développe. Son *manchon* (*m*) se compose désormais d'une partie basale tronconique creuse, dans laquelle s'accroît vers le haut le *plexus* interne (*pl*), et d'une partie sommitale cylindrique, sans cavité. La base du plexus forme une *voûte* au-dessus de la cavité périthéciale.

Stade VI (*fig.* 4). — C'est celui de la formation du *canal ostiolaire* et de l'*ostiole.*

Dans la base du col, le canal se forme par rupture, le long de son axe, du plexus *pl.* Autour, les extrémités rompues des hyphes de celui-ci prennent l'aspect de *périphyses* (*pe*). Plus haut, dans la partie sommitale du manchon *m*, il y a simplement écartement des hyphes les plus proches de l'axe, ce qui donne un canal étroit, ouvert au sommet par un ostiole.

En même temps, le périthèce atteint sa taille définitive. Il s'accroît dans toutes les directions, sa cavité s'agrandit considérablement. Les asques

y forment un *hyménium* régulier, concave, qui en tapisse le fond. Leur nombre augmente par formation d'asques nouveaux, les uns en position intercalaire, entre ceux qui ont déjà produit leurs spores, les autres en position marginale, à la périphérie de l'hyménium. De celui-ci se dégagent des *paraphyses* très grêles (*pr*), dirigées vers le canal ostiolaire.

Telles que nous venons de les rapporter, nos observations diffèrent en plusieurs points de celles de Doppelbaur sur la même espèce. Il dit que l'appareil ascogonial apparaît tardivement dans l'ébauche périthéciale; nous pensons au contraire que sa formation est très précoce, et qu'elle précède même celle de cette ébauche, comme l'avait d'ailleurs observé E. Baur (1904) (4). De plus, il décrit des périphyses qui, selon nous, ne sont guère autre chose que les extrémités des hyphes du plexus du col, rompues lors de la formation du canal ostiolaire.

D'autre part, on remarque que l'ébauche du périthèce du *Dermatocarpon miniatum*, formée d'un carpocentre et d'une enveloppe, rappelle celle de l'apothécie des Lécanorales, telle que la décrit Mme Letrouit-Galinou (5), le carpocentre étant représenté chez celles-ci par ce que cet auteur nomme le réseau paraphysoïde. Toutefois, l'enveloppe du carpocentre n'est pas identique chez les Lécanorales et chez le *Dermatocarpon*. Chez celui-ci, elle rappelle plutôt le manchon parathécial des Lécanorales, qui se développerait très précocement, du fait d'un phénomène de tachygénèse, et qui, au lieu de se transformer en un parathécium, engendrerait la partie ventrale, puis le col, du périthèce.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) R. Santesson, *Proceedings of the 7th Intern. Bot. Congress*, Stockholm, 1950, p. 809-810.

(2) M. Chadefaud, *Les Végétaux vasculaires (Cryptogamie)*, Masson, Paris, 1960.

(3) H. W. Doppelbaur, *Nova Hedwigia*, 2, nos 1-2, 1960, p. 279-286. Voir aussi (sur le *Dermatocarpon aquaticum* Zahlbr.) : B. B. Stevens, *Am. J. of Bot.*, 28, 1941. p. 59-69.

(4) E. Baur, *Bot. Zeitung*, 1904, 21-44.

(5) Mme M.-A. Letrouit-Galinou, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3456.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Traces foliaires multiples et fasciation chez* Lactuca sativa *L.* Note (*) de M. **André Faille**, présentée par M. Roger Heim.

La connaissance des relations cribro-vasculaires entre les feuilles d'une même hélice, l'absence de connexions entre des feuilles latéralement voisines, permettent la vérification anatomique de l'existence des traces doubles. On présente en outre, pour la première fois, *des traces multiples* (*triple et quadruple*).

On sait, depuis les travaux de L. Plantefol [1], que la fasciation des axes est corrélative de l'augmentation du nombre des hélices foliaires. Le point de départ des hélices surnuméraires est constamment indiqué par la présence d'une feuille double issue de la scission d'un centre générateur. Nous avons étendu ces notions à trois axes inflorescentiels de Laitue romaine (*Lactuca sativa* L.), si profondément modifiés qu'ils portaient 17 hélices au sommet aplati en crête de l'un d'eux, 25, près de la crosse terminale d'un autre. La présente Note concerne l'étude anatomique des traces doubles, ainsi que la révélation de l'existence de traces multiples.

Par dissection des segments foliaires et sur coupes sériées, on peut suivre les relations cribro-vasculaires qui s'établissent entre des feuilles voisines (*fig.* 1 à 3) : les nervures latérales de chaque feuille se soudant dès l'insertion, la trace est trifasciculée. La nervure médiane *mn* prend place la première dans la future stèle; puis, ce sont successivement, les nervures latérales mixtes *gn* et *dn*. A ces nervures latérales s'adjoignent plus bas des faisceaux plus jeunes : l'un à gauche de *gn* (extérieurement), l'autre à gauche de *dn* (intérieurement par rapport à leur propre feuille). La figure 1 montre ces trajets de faisceaux dans l'espace : *dn* demeure indépendant plus longuement que *gn*. Par ailleurs, deux feuilles *latéralement voisines*, F*n* et F(*n* — 1) (*fig.* 1 et 2), n'établissent entre elles aucune connexion vasculaire; au contraire, deux feuilles *verticalement voisines*, F*n* et F(*n* — 3) (*fig.* 1 et 3), enchevêtrent leurs nervures de telle sorte que *gn*, désormais très complexe, se trouve placé dans la stèle entre *m*(*n* — 3) et *d*(*n* — 3). Cette relation fondamentale a été exprimée par L. Plantefol au sujet du Poirier : « Le faisceau latéral cathodique de la feuille la plus jeune vient s'intercaler entre le faisceau médian et le faisceau anodique du segment qui précède sur la même hélice ».

Les feuilles doubles laissent sur la tige deux cicatrices courtes, généralement juxtaposées, surmontées chacune d'un bourgeon (*fig.* 4; en *d*, le bourgeon de droite avait donné un rameau axillaire dont on voit la section). Les segments foliaires sous-jacents sont coalescents; leur continuité peut être étroite au point qu'un seul segment paraît supporter la feuille double. Cependant, les deux cicatrices sont parfois si éloignées verticalement l'une de l'autre, qu'on est tenté de les interpréter comme les insertions de deux feuilles successives d'une même hélice. Mais, à

l'examen morphologique, la reconnaissance d'une duplication foliaire s'impose : en effet, une hélice supplémentaire est nécessaire pour sérier toutes les feuilles situées au-dessus de ces cicatrices. L'étude anatomique nous a permis de caractériser les feuilles doubles avec certitude. On reconnaît (*fig.* 5) les sections de deux feuilles latéralement voisines et contiguës F et F′, par leur morphologie autant que par leurs appareils vasculaires. F, entièrement soudée à la tige, a pratiquement réalisé l'insertion trifasciculée typique; F′, située un peu plus bas, est rencontrée à la base de son limbe et sa trace est pentafasciculée. Immédiatement sous l'insertion (*fig.* 6), F′ est intégrée à la tige. Chaque feuille est trifasciculée; *d′* et *g*, faisceaux de *feuilles latéralement voisines*, se sont approchés l'un de l'autre en s'enfonçant dans les tissus caulinaires. Plus bas (*fig.* 7), ils s'accolent, *sans s'entrecroiser*, puis se soudent en un faisceau mixte unique *gd′* que ne forment jamais les *feuilles voisines normales*. Cela suffit à marquer l'interdépendance des deux feuilles jumelles qui apportent à la stèle cinq faisceaux cribro-vasculaires entre lesquels ne s'établit aucune autre connexion. Des résultats comparables s'obtiennent dans les cas où les cicatrices sont disjointes : la soudure des nervures latérales en un faisceau mitoyen *gd′* s'opère dès que la feuille située le plus bas est intégrée à la tige.

Mais il n'est pas que des traces doubles. Les axes de Laitue romaine montrent, en certains secteurs, une augmentation telle du nombre de leurs hélices foliaires qu'elle implique la formation simultanée de trois et même quatre feuilles par un même centre générateur.

La figure 8 présente l'insertion d'une « feuille triple » : trois cicatrices foliaires contiguës sont surmontées chacune d'un bourgeon indépendant; les trois segments sous-jacents sont étroitement juxtaposés. Au-dessous de ces cicatrices, les feuilles se regroupent sur sept hélices; au-dessus, neuf sont nécessaires, dont trois trouvent leur origine dans le large segment de la feuille aberrante. L'étude anatomique en fournit la confirmation : on observe, immédiatement sous l'insertion, trois traces foliaires trifasciculées et indépendantes (*fig.* 9). Plus bas, les faisceaux latéraux voisins pénètrent plus profondément dans les tissus caulinaires et, simultanément,

EXPLICATION DES FIGURES.

Rameau à trois hélices foliaires dextres. — Fig. 1 : Diagramme après dissection. La trace est figurée avant la fusion des faisceaux latéraux. F*n*, F (*n* — 1), etc. : feuilles successives de plus en plus âgées. — Fig. 2 et 3 : Coupes transversales distantes de trois entre-feuilles (*n* et *n* — 3); *m*, *d*, *g*, faisceaux médian, latéral droit et latéral gauche.

Feuille double. — Fig. 4 : Aspect morphologique de la cicatrice (*d*). — Fig. 5 à 7 : Série descendante de trois coupes transversales montrant les rapports vasculaires des feuilles jumelles.

Feuille triple. — Fig. 8 : Aspect morphologique de la cicatrice (*t*). — Fig. 9 et 10 : Deux coupes transversales successives de haut en bas.

Feuille quadruple. — Fig. 11 : Aspect morphologique de la cicatrice (*q*).

s'approchent l'un de l'autre (g vers d', g' vers d'') ; puis ils s'accolent, *sans s'entrecroiser* et, enfin, se soudent en faisceaux mixtes gd' et $g'd''$ (*fig.* 10). Les trois feuilles jumelles, *latéralement voisines et contiguës*, établissent

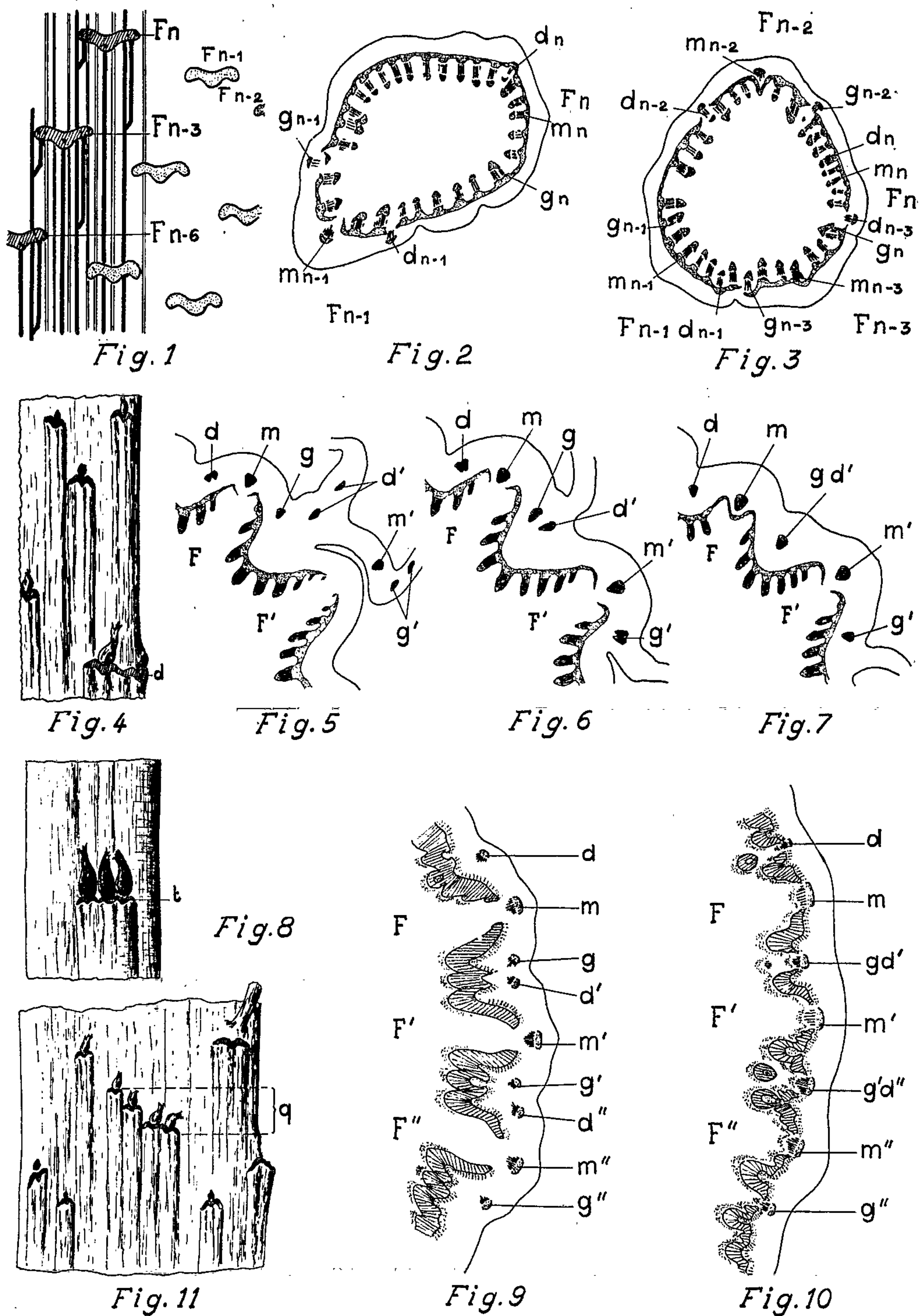


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 4 Fig. 5 Fig. 6 Fig. 7

Fig. 8

Fig. 11 Fig. 9 Fig. 10

des connexions rigoureusement identiques à celles qu'avait révélées l'étude des feuilles doubles et que ne présentent jamais les feuilles simples.

Sur la figure 11, en *q*, quatre bases foliaires sont surmontées chacune de leur propre bourgeon. Les deux cicatrices de droite sont coalescentes; les deux autres sont disjointes, phénomène relativement fréquent chez les feuilles adultes issues du dédoublement d'un centre générateur. De ces quatre bases foliaires, une seule se place sur l'hélice génératrice reconnue au-dessous, celle de droite, la plus basse; les trois autres sont le point de départ de trois hélices supplémentaires. Nous sommes en présence d'une trace quadruple morphologiquement caractérisée.

L'étude anatomique des traces quadruples nous permettra sans doute d'apporter d'autres précisions. Retenons déjà :

1° la grande malléabilité des centres générateurs touchés par cette anomalie qu'est la fasciation;

2° la relative indépendance des feuilles simultanément engendrées, traduite par la disjonction des traces;

3° la constitution des faisceaux cribro-vasculaires mitoyens, témoins de l'origine commune de ces feuilles, les nervures latérales voisines se soudant *sans s'enchevêtrer*.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) L. Plantefol, *Fondements d'une théorie phyllotaxique nouvelle : la théorie des hélices foliaires multiples*, Masson, Paris, 1948.

(*Laboratoire du Cours de Botanique, S. P. C. N.,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Distribution des ribosomes le long de la racine du* Lens culinaris *L.* Note (*) de Mme **Arlette Lance-Nougarède** et M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans les racines du *Lens culinaris*, le nombre de ribosomes augmente de part et d'autre du centre quiescent pour atteindre un maximum entre 250 et 450 μ à partir du sommet radiculaire. Les cellules de la base et du centre de la coiffe sont les plus pauvres en ribosomes. La zone d'entretien de la coiffe et de l'assise pilifère est formée d'une région axiale, pauvre en ribosomes, et de deux zones latérales plus riches.

Les travaux récents de Buvat ([1]), de Clowes ([2]) et de Jensen ([3]) ont montré que le méristème radiculaire offre, au niveau des cellules autrefois considérées comme initiales, un groupe de cellules ou « centre quiescent » dont l'activité prolifératrice est très faible et où les teneurs (par cellule), en acide ribonucléique (RNA), désoxyribonucléique (DNA) et en azote protéinique sont les plus basses de tout l'apex. Chez le *Vicia faba*, par exemple, Jensen (1956) montre que la teneur en RNA, par cellule, minimale à 500 μ du sommet de la racine, s'accroît en direction de la coiffe et s'élève aussi très rapidement jusqu'à 1900 μ (début de la zone d'élongation), pour demeurer ensuite constante jusqu'à 3 000 μ où s'arrêtent les observations. Le contenu protéinique, par cellule, est maximal à 1200 μ du sommet radiculaire.

La distribution de l'acide ribonucléique (RNA) dans des racines de *Lens culinaris* de 18 mm de longueur, cultivées à l'obscurité et à 20°C, peut être traduite par l'examen de la pyroninophilie, après la méthode de Brachet accompagnée d'un test à la ribonucléase. La figure 1 montre une section longitudinale axiale du méristème radiculaire du *Lens culinaris* entre 0 et 1050 μ. Le centre quiescent, CQ, situé entre 200 et 250 μ, à partir du sommet radiculaire, est identifiable par ses cellules faiblement colorées; en arrière de lui, les cellules les plus pyroninophiles (zone de prolifération subapicale ou « méristème » proprement dit, M) s'étendent sur 300 μ environ. La zone d'entretien de la coiffe et de l'assise pilifère, territoires de même origine, forme, en avant du centre quiescent, plusieurs assises à cloisonnements périclines fréquents, plus vivement colorés latéralement, C_4 que dans la zone axiale, C_3. L'élongation cellulaire et la vacuolisation commencent entre 500 et 700 μ dans le milieu du cortex, *ct*, tandis que les cellules corticales internes et celles du cylindre central, *cc*, demeurent longtemps vivement colorées.

Contrairement à l'interprétation de Popham ([4]), la coiffe et la stèle, séparées par le centre quiescent, n'ont pas une origine commune.

Il nous a paru intéressant d'analyser quantitativement les variations de la teneur en RNA des cellules de l'apex radiculaire.

Dans les diverses zones du méristème, définies par l'étude histologique, le taux en RNA du hyaloplasme a été mesuré, en microscopie électronique, d'après la répartition des ribosomes libres après fixation à la glutaraldéhyde postosmiée. La détermination du nombre des ribosomes a été effectuée sur des photographies (G × 68 250) pour une aire hyaloplasmique déterminée (0,25 μ^2).

La figure 2 présente la répartition par classes de 240 comptages chacune réalisés dans :

1° la coiffe et ses diverses régions, arbitrairement désignées par : C_1, base; C_2, centre; C_3, zone d'entretien coiffe-assise pilifère, partie axiale; C_4, zone d'entretien coiffe-assise pilifère, parties latérales;

2° le centre quiescent, CQ;

3° la zone de prolifération subapicale ou méristème, M;

4° le milieu du cortex, ZC, en cours de vacuolisation débutante.

Pour une comparaison des zones (*voir* tableau I), les résultats (moyennes de 12 mesures et de leurs écarts types) sont exprimés pour des surfaces de 5 μ^2.

Tableau I.

Nombre moyen de ribosomes dans diverses zones de l'apex des racines du Lens.

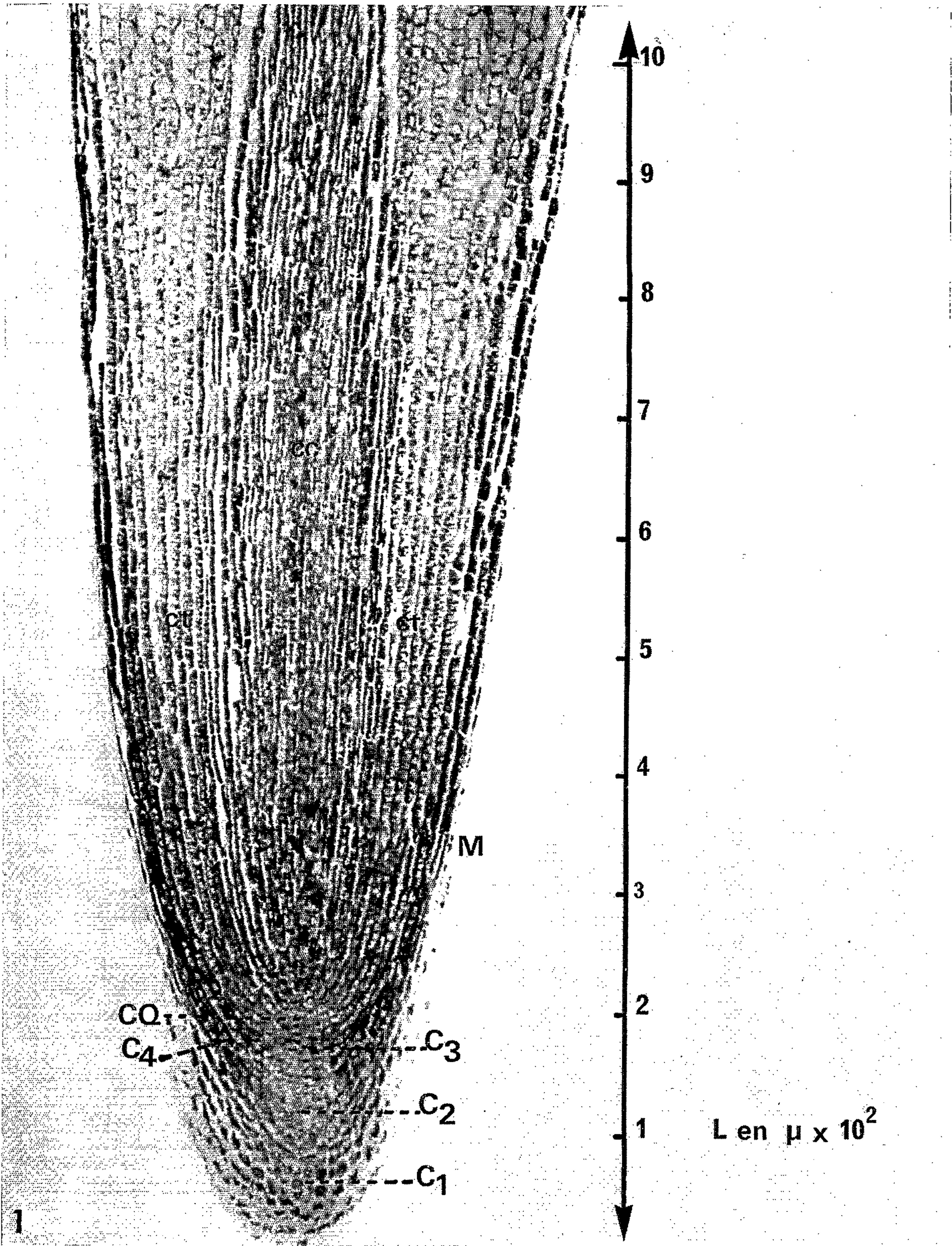
	Coiffe.						
			Zone d'entretien				
	Base (¹).	Centre.	axiale.	latérale.	Centre quiescent.	Méristéme.	Zone corticale externe (²).
Zones	C_1	C_2	C_3	C_4	CQ	M	ZC
Centre de la zone (à partir du sommet) (μ)	50	100	–	–	225	400	700
Hauteur moyenne de la zone (selon l'axe radiculaire) (μ)	40	90	30	–	50	300	–
Nombre moyen de ribosomes pour 5 μ^2	724	1 161	1 918	2 554	1 750	3 446	2 349
Écart type	183	235	331	260	254	363	273

(¹) Zone en cours d'exofoliation de (0 à 50 μ).
(²) Partie médiane.

Il était opportun de savoir si les variations observées entre les diverses régions de l'apex pouvaient être considérées comme statistiquement valables. A cet effet, les résultats ont été soumis au test *t* de Student.

Explications des Figures.

Fig. 1. — Section longitudinale axiale de l'apex radiculaire du *Lens* (*voir* texte). (Méthode de Brachet.)


10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
L en μ x 10²
M
CQ
C4
C3
C2
C1
1

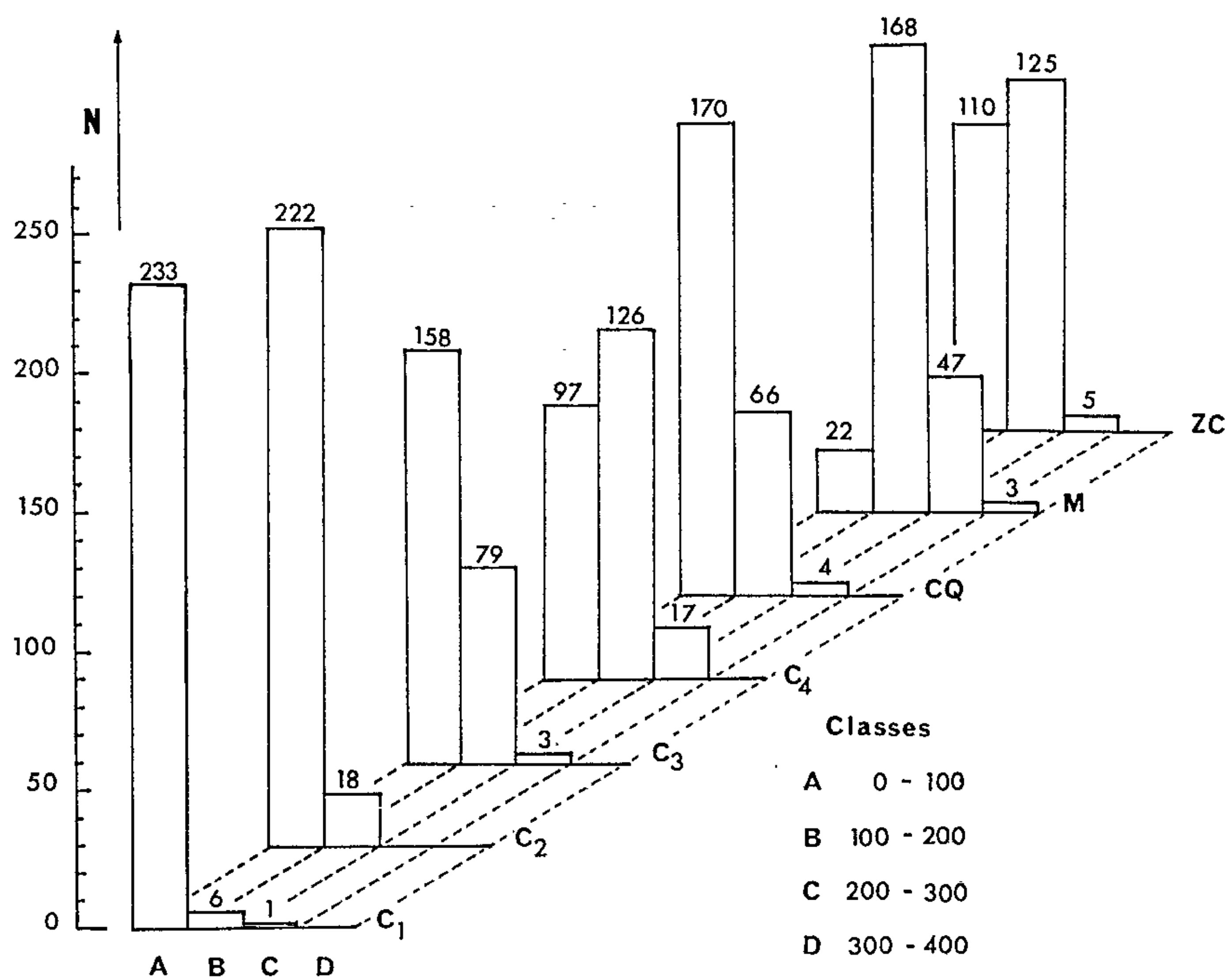


Fig. 2. — Répartition par classes A, B, C, D du nombre (N) de ribosomes par 0,25 μ^2, pour diverses zones (*voir* tableau I) de l'apex radiculaire du *Lens*.

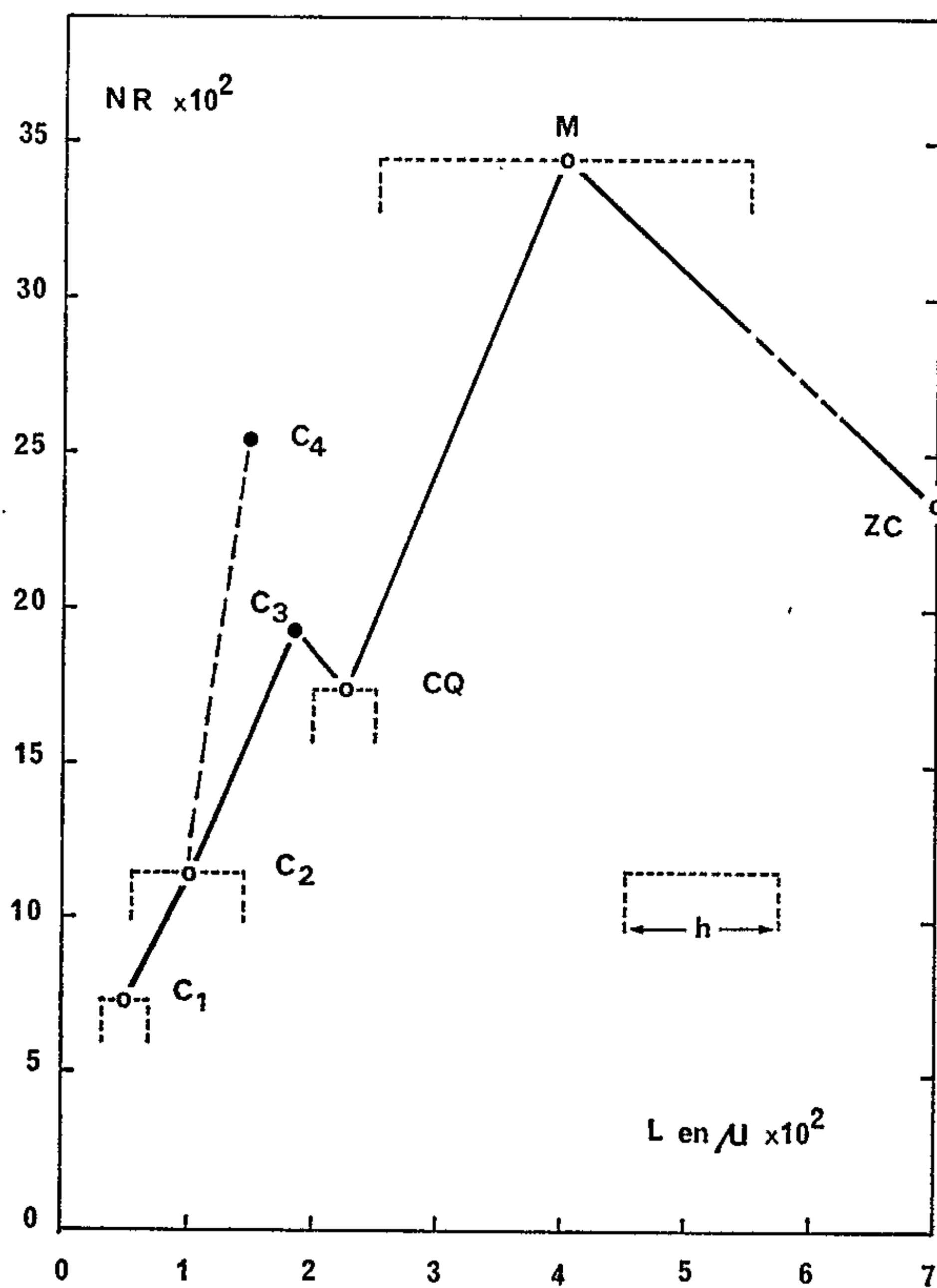


Fig. 3. — Répartition des ribosomes (NR) le long de l'axe radiculaire (L) du *Lens*.
h, en pointillé, hauteur occupée par la zone considérée selon l'axe de la racine.

L'examen du tableau II permet de conclure que les différences observées dans le nombre moyen de ribosomes entre les diverses zones examinées sont significatives, à l'exception des valeurs comparées pour le centre quiescent, et la zone d'entretien de la coiffe (partie axiale).

TABLEAU II.

Valeurs du paramètre t (*) (loi de Student : comparaison de deux moyennes) *pour le nombre des ribosomes de diverses zones de l'apex des racines du* Lens.

	Comparaison pour :						
Valeur pour......	M.	C_4.	ZC.	M.	C_3.	C_4.	CQ.
par rapport à.....	CQ.	M.	CQ.	ZC.	C_2.	C_3.	C_3.
t................	10,85	6,60	5,30	8,00	6,20	5,00	1,33

(*) Valeurs significatives : $t > 2,81$.

La figure 3 donne, le long de l'axe radiculaire, L, la répartition des ribosomes (NR) par 5 μ^2 pour les diverses zones analysées.

On constate que :

1° NR augmente de part et d'autre du centre quiescent pour atteindre une valeur maximale au niveau du méristème;

2° NR est très faible dans la base de la coiffe et s'accroît régulièrement jusqu'à la limite du centre quiescent;

3° NR diminue rapidement dans les cellules du milieu du cortex immédiatement en arrière du méristème, soit à partir de 550 μ du sommet de la racine.

4° NR permet de distinguer, dans la zone d'entretien de la coiffe et de l'assise pilifère, deux régions distinctes :

— une zone axiale, C_3, où NR est relativement peu élevé, bien que légèrement supérieur à celui de CQ et deux zones latérales où NR est nettement plus élevé.

L'analyse du taux en azote protéinique des racines du *Lens* [(5), (6), (7)] indique une nette correspondance entre les valeurs obtenues et la distribution des ribosomes. Une étude systématique montre que les zones les plus pauvres en ribosomes sont aussi celles dont la protéosynthèse est la plus faible.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) R. BUVAT, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1989. — R. BUVAT et O. LIARD, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1793.
(2) F. A. L. CLOWES, *Apical meristems*, Blackwell Publ., Oxford, 1961.
(3) W. A. JENSEN, *Exp. cell. Res.*, 8, 1955, p. 506; 10, 1955, p. 222; 14, 1958, p. 575.
(4) R. A. POPHAM, *Amer. J. Bot.*, 42, 1955, p. 267.
(5) P. E. PILET et F. W. WENT, *Amer. J. Bot.*, 43, 1956, p. 190.
(6) P. E. PILET et P. A. SIEGENTHALER, *Bull. Soc. Bot. suisse*, 69, 1959, p. 58.
(7) P. E. PILET et A. LANCE-NOUGARÈDE, en préparation.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure de Paris* et *Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne, Suisse.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Réactions*, in vitro, *des tissus d'ovaires et de fruits de* Cucurbita pepo, *variété Courge verte des maraîchers*. Note (*) de M. **François Nysterakis**, transmise par M. Henri Gaussen.

Les tissus de fruits de la variété Courge verte des maraîchers cultivés sur milieu renfermant des sels minéraux et du glucose, prolifèrent faiblement. On a étudié le rôle de la fécondation sur la callogenèse, la capacité à la prolifération des tissus de fruits conservés et l'importance de certains composés sur la croissance des cals.

A l'aide d'explantats, prélevés de courgettes achetées au marché, comprenant une partie sensiblement égale de tissus de mésocarpe et d'endocarpe, et de milieux de composition simple, j'ai obtenu ([1]), dès 1958, des résultats encourageants (*photo* I). Mais le nombre de cultures proliférées et l'importance des cals formés étaient alors faibles. Pour améliorer l'un et l'autre, j'ai cherché depuis à préciser, d'une part, l'âge (ou plus exactement la taille) et le moment de la récolte des fruits les plus indiqués pour le prélèvement des explantats et, d'autre part, la composition d'un milieu favorable pour la culture des tissus de fruits. Les principaux résultats obtenus à partir des explantats cultivés à l'obscurité et sous éclairement naturel à 23°C, vont être résumés dans la présente Note.

Origine des explantats et milieux de culture. — Le jour de l'expérimentation, j'ai récolté, à deux reprises dans un potager, des ovaires fécondés depuis peu et d'autres non fécondés. Des tranches des uns et des autres ont été éprouvées. Des fragments étaient prélevés à plusieurs reprises sur de jeunes courgettes, apparemment en parfait état sanitaire et bien conservées, longues de 6 à 12 cm et larges de 2 à 4 cm. Les unes étaient achetées au marché (ou conservées pendant 15 jours au laboratoire après la récolte), les autres récoltées la veille des cultures. Les tissus furent déposés sur divers milieux solides ou maintenus par les procédés de Heller ([2]) et de Nystérakis [([1]), *b*] (*photo* II) au contact des milieux liquides.

Le milieu de base renfermait les sels inorganiques préconisés par Gautheret ([3]) plus 30 g/l de glucose et 8 à 10 g/l de gélose ou pas du tout. Les produits ci-après ont été éprouvés isolément ou sous certaines combinaisons : acide 3-indolylacétique (A. I. A.), acide 2.4.5-trichlorophénoxyacétique (2.4.5-T), *l*-cystéine, glutathion (avant ou après autoclavage), hydrolysat de caséine, extrait de levure, lait de noix de coco immature. Le pH des milieux a toujours été ajusté à 5,5. Tous les milieux ont été stérilisés, dans des tubes de 30 mm, à l'autoclave à 115°C pendant 20 mn.

Sans tenir compte de tous les faits observés au cours des essais effectués entre 1959 et 1963, les résultats consignés dans le tableau font

apparaître ceux qu'on peut retenir comme étant les plus caractéristiques. Les photographies III et IV représentent les meilleures cultures obtenues à partir des tissus des fruits ou des ovaires.

TABLEAU I.

Réactions des tissus d'ovaires et de jeunes courgettes, après 2 mois et demi de culture à l'obscurité à 23° C.

Moyenne de deux séries de dix cultures par cas.

Milieux gélosés.	Explantats prélevés d'ovaires non fécondés. %.	Croiss.	fécondés. %.	Croiss.	de fruits longs de 6 à 12 × 3 à 4 cm récoltés. %.	Croiss.	achetés. %.	Croiss.
T	0	0	30	+	55	++	35	+
A	0	0	35	++	55	++	40	++
C	–	–	–	–	50	++	35	+
G	–	–	–	–	45	++	30	+
H	–	–	–	–	30	+	15	+
E	70	++	85	+++	75	++++	60	+++
L	–	–	–	–	60	++	35	++
AE	80	+++	75	+++	80	++++	60	+++
AEL	–	–	–	–	85	++++	65	+++

T, milieu de base (sels minéraux, oligo-éléments, 30 g/l glucose, 8 g/l gélose); A, T + A. I. A. ou 2.4.5-T (0,1 mg/l); C, T + 1-cystéine (10 mg/l); G, T + glutathion (50 mg/l); H, T + hydrol. de caséine (500 mg/l); E, T + extrait de levure (6 g/l); L, T + lait de noix de coco (15 %).

%, de cultures avec cals. *Croiss.*, callogenèse partielle des explantats, moins fréquemment généralisée (+); généralisée mais faible (++), bonne prolifération (+++); très bonne (++++).

Rôle des explantats et action des milieux de culture. — Les tissus prélevés des *ovaires* fécondés et non fécondés, cultivés sur *milieu de base*, réagissent différemment. Le volume des tissus des ovaires non fécondés peut doubler par accroissement cellulaire, tandis que 50 % au *maximum* des tranches prélevées des ovaires fécondés prolifèrent plus ou moins bien sur ce milieu. Ce qui caractérise, en premier lieu, les tissus de fruits cultivés *in vitro*, c'est l'extrême irrégularité de leurs réactions. Elle est moins marquée dans le cas des explantats prélevés de fruits récoltés la veille de l'ensemencement que de fruits conservés au laboratoire et surtout achetés au marché.

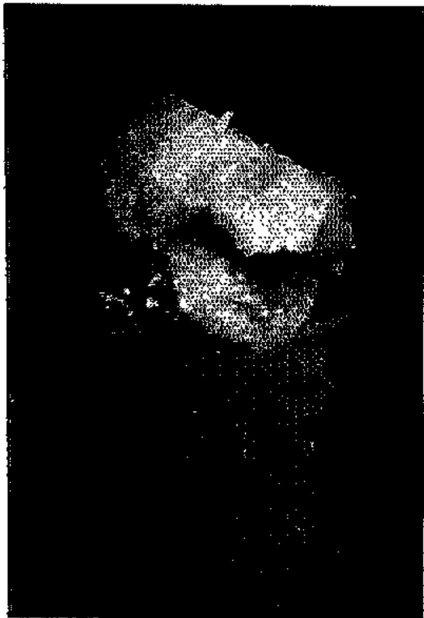
EXPLICATION DES PHOTOGRAPHIES.

Réactions au bout de 3 mois de culture, des tissus d'ovaires et de jeunes fruits de la variété Courge verte des maraîchers.

Cultures de 1958 sur milieu de base : gélosé (I), liquide (II).

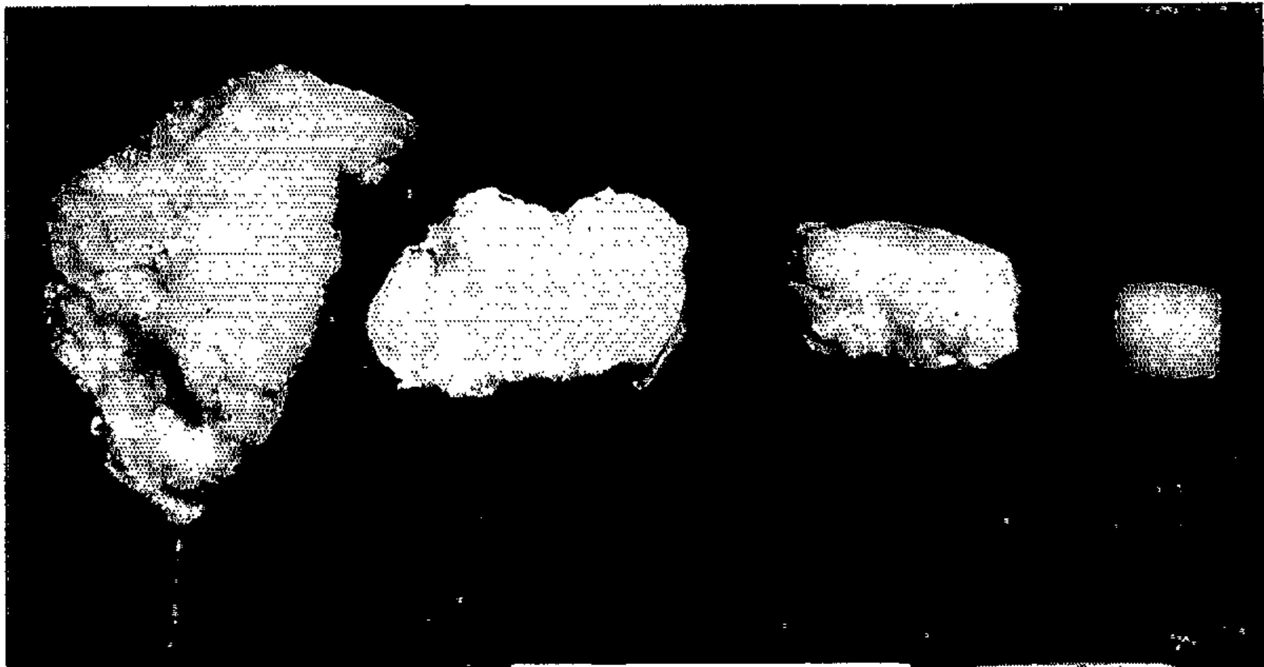
Expérience de 1960 : De *droite à gauche* (III), explantat initial; cultivé sur milieu de base; + lait de noix de coco (15 %); + lait de noix de coco (15 %), 2.4.5-T (0,1 mg/l) et extrait de levure (6 g/l).

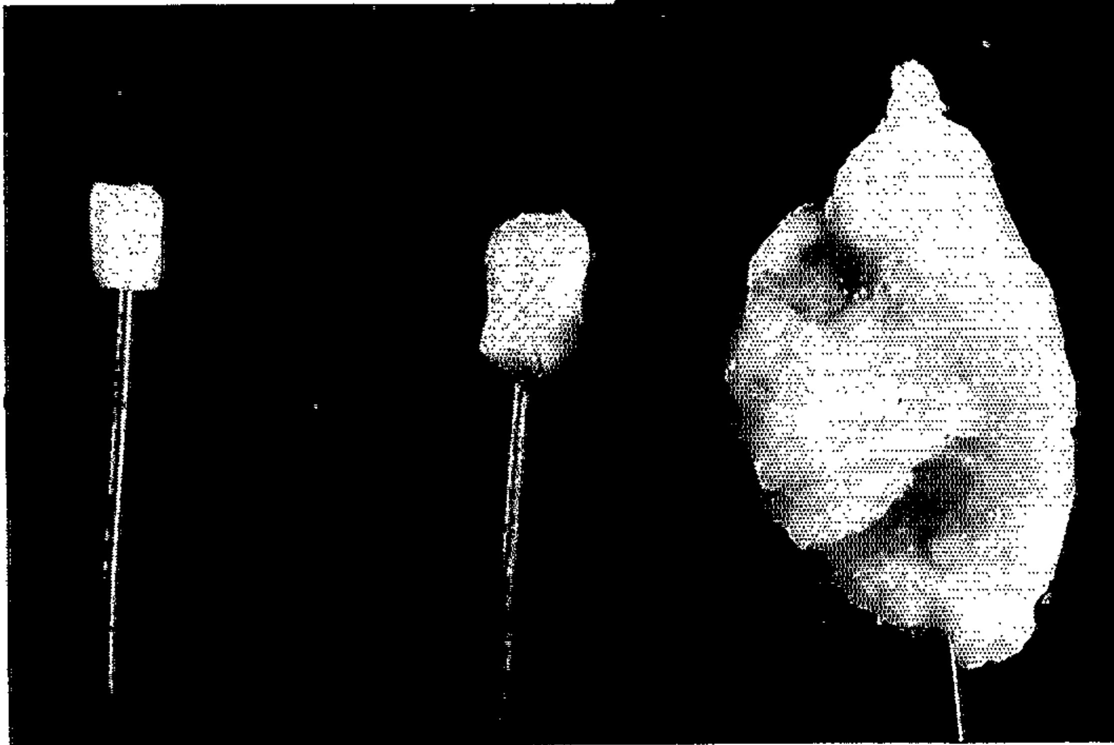
Expérience de 1962 : De *gauche à droite* (IV), explantat initial d'ovaire non fécondé; culture sur milieu de base; culture exceptionnelle obtenue avec l'extrait de levure.



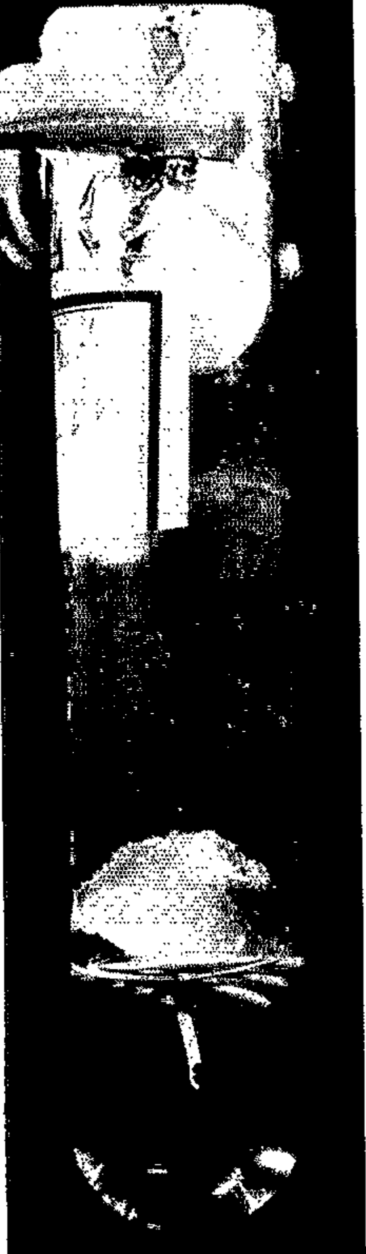
I

III





IV



II

De ce fait, je n'ai pas pu établir de différence nette de capacité de prolifération des tissus de fruits longs de 6 à 12 cm, récoltés de début juillet à fin octobre ou achetés au marché entre mai et novembre. Mais dans le premier cas, le pourcentage de cultures proliférées, dans le *milieu de base*, était toujours supérieur à celui trouvé dans le second. Les tissus subissent donc une perte plus ou moins grande de potentialité de prolifération au cours de la conservation des fruits (tableau).

D'une manière générale, les explantats prolifèrent mieux sur milieu solide que liquide (*photos* I et II). Des composés, tels que *l*-cystéine (10 mg/l) et glutathion (30 à 60 mg/l), se sont montrés inactifs. L'A. I. A. (0,01 à 1 mg/l) et le 2.4.5-T (0,01 à 0,1 mg/l) ont produit des effets sporadiques. Dans deux expériences, seulement, sur cinq, ils ont sensiblement augmenté le nombre des cultures proliférées (40 %) et l'importance des cals (30 à 50 %). L'auxine n'a pas restitué non plus, dans tous les cas, la potentialité de prolifération diminuée au cours de la conservation des fruits. L'addition de 10 mg/l de cystéine ou de 60 mg/l de glutathion à 0,1 mg/l de A. I. A. ou de 2.4.5-T n'a pas amélioré les résultats. L'hydrolysat de caséine, seul ou combiné avec les corps précipités, s'est montré presque toujours défavorable. Le lait de noix de coco, seul (15 %), ou additionné à d'autres composés, et probablement par l'intermédiaire de la 6-furfurylaminopurine, favorise surtout la formation des tissus fermes à cellules sensiblement moins grandes qu'à l'ordinaire; son action stimulante sur la croissance reste discrète.

L'extrait de levure (6 g/l) contient certainement, sous un rapport convenable, les composés les plus actifs pour la culture des tissus de courgettes (*photo* III). Seul, ou avec 0,1 mg/l d'A. I. A. ou de 2.4.5-T, l'extrait de levure provoque la prolifération des tissus des ovaires non fécondés (*photo* IV). Ces résultats présentent des points communs avec ceux établis par Nitsch ([4]) à partir des fleurs excisées de tomates : pollinisées, elles donnent sur milieu sans auxine des petits fruits mûrs; non pollinisées, elles exigent de l'auxine ou encore du jus de tomate.

On peut obtenir un nombre égal de cultures proliférées à partir de fruits récoltés la veille des cultures et achetés au marché (ou conservés au laboratoire), si l'on fournit aux derniers et non aux premiers, 6 g/l d'extrait de levure. De plus, en présence de ce composé, le nombre de cultures capables de proliférer dans le milieu de base est souvent doublé (fruits achetés), et même triplé (ovaires fécondés); la croissance des cals formés est, en général, d'autant plus stimulée qu'elle est faible sur le milieu de base. Les cals formés sous l'action combinée d'extrait de levure et de lait de noix de coco, présentent à la fois les caractéristiques des cultures qui se développent sur l'un ou l'autre de ces milieux; leur volume est moins important qu'en présence d'extrait de levure seul, mais les dimensions des cellules et la fermeté des cals sont presque celles trouvées

sur les tissus proliférés en présence de lait de noix de coco. Une action nettement favorable de la combinaison extrait de levure, 2.4.5-T et lait de noix de coco, sur le nombre de cultures proliférées et l'importance des cals formés a été constatée trois fois sur quatre sous éclairement naturel mais non à l'obscurité.

J'aurai l'occasion de revenir sur le comportement des sous-cultures mais, dès à présent, on peut retenir que :

1° Les tissus de fruits, de la variété Courge verte des maraîchers cultivée et vendue à Toulouse, prolifèrent plus ou moins bien sur milieu contenant des sels minéraux et du glucose;

2° De tous les composés éprouvés, l'extrait de levure s'est montré le plus favorable pour la croissance *in vitro* des tissus. L'extrait, combiné au lait de noix de coco et au 2.4.5-T, donne, sous certaines conditions, de meilleurs résultats;

3° La diminution de la potentialité de division des cellules résultant de la conservation des fruits, n'est pas due à une carence en auxine endogène mais à celle de quelque substance présente dans l'extrait de levure;

4° La fécondation rend les tissus d'ovaires aptes à proliférer sur le milieu de base. Dans le cas des explantats provenant des ovaires non fécondés, certains composés présents dans l'extrait de levure, mais non l'auxine, remplacent l'action déterminante de la fécondation.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) F. Nysterakis, *a*. *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1653; *b*. *Ibid.*, 255, 1962, p. 1004.
(2) R. Heller, *Thèse*, Paris, 1953.
(3) R. Gautheret, *Manuel technique de culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1942.
(4) J. P. Nitsch, *a*. *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 445; *b*. *Amer. J. Bot.*, 38, 1951 *a*, p. 566; *c*. *Fruits*, 8, 1953, p. 91; *d*. *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 101, 1954, p. 433.

(*Laboratoire de Phytohormones, Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse, Haute-Garonne.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Sur l'incubation et l'existence possible d'une glande endocrine, chez* Hydromyles globulosa *Rang* (Halopsyche Gaudichaudi *Keferstein*), *Gastéropode Gymnosome.* Note (*) de Mme **Micheline Martoja**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez *Hydromyles*, seul Gymnosome vivipare connu, les embryons se développent dans une poche incubatrice indépendante de l'appareil génital. Au cours de l'incubation, les organes végétatifs maternels sont respectés mais les organes génitaux subissent une très importante régression. Ce phénomène va de pair avec les modifications d'un organe juxta-ganglionnaire dont le rôle endocrine est à envisager.

Différent de tous les autres Gymnosomes par un certain nombre de caractères anatomiques et biologiques, *Hydromyles* présente un intérêt tout particulier. L'un de ses caractères exceptionnels est la viviparité, mentionnée depuis longtemps mais décrite seulement par Meisenheimer (1). Selon cet auteur, les organes de l'individu incubant subiraient une véritable désintégration, le segment céphalique étant seul respecté. Les embryons s'installeraient dans la cavité générale et l'organisme maternel ne serait plus qu'une poche incubatrice non viable dont les embryons s'échapperaient par effraction à travers le tégument; le développement serait à rapprocher de celui de *Paragnathia* (Isopode) et de celui des Strepsiptères (2). L'examen d'individus récoltés et fixés en Nouvelle-Calédonie par MM. Bassot et Legand, permet d'apporter aujourd'hui des compléments et des rectifications aux données de Meisenheimer.

La poche incubatrice ne résulte pas d'une modification d'une glande annexe de l'appareil génital. Elle est d'emblée indépendante et possède son orifice propre situé dans le champ anal. Chez les individus sexuellement mûrs (spermatogenèse achevée, vitellogenèse avancée), elle comporte un petit sac de forme irrégulière et un col évasé vers l'extérieur. Le fond du sac est libre dans la cavité générale, le pore externe est dépourvu de tout système d'obturation. Les ressemblances histologiques existant notamment au niveau de la tunique conjonctive, entre le tégument et la poche incubatrice, incitent à supposer que celle-ci tire son origine d'une invagination ectodermique précoce. L'épithélium du canal est formé de grandes cellules claires très comparables à celles du tégument; le sac est constitué, au contraire, de petites cellules à rapport nucléo-plasmique élevé. Le nombre des mitoses traduit l'activité de ces cellules et annonce l'énorme développement de l'organe. Son extension est, en outre, assurée chez l'incubant par l'étirement des cellules. Le sac s'insinue progressivement entre la paroi du corps et la masse viscérale tandis que le canal ne subit aucune modification. Le volume de l'animal s'accroît sensiblement. Bien que des embryons à un stade avancé de l'organogenèse aient pu être observés, à aucun moment une rupture de la poche incubatrice leur

permettant d'envahir la cavité générale, n'a pu être décelée non plus qu'aucun signe d'histolyse des organes végétatifs maternels.

Les organes reproducteurs, par contre, subissent dès le début de l'incubation, une régression importante. A maturité, ils comportent l'ovotestis prolongé par le canal hermaphrodite, deux glandes annexes très développées et une poche pourvue d'un long conduit. Toutes ces structures aboutissent à un carrefour d'où part le canal séminal clos menant vers l'appareil copulateur, à la base du mufle. L'une des glandes annexes est bifide et sécrète principalement des mucopolysaccharides acides; l'autre plus volumineuse, libère des sécrétions riches en protides. Il est plus difficile de se prononcer sur la signification anatomique et fonctionnelle de la poche dont le contenu, absent dans la plupart des cas, pourrait être soit une sécrétion particulière de type filamenteux, soit des produits génitaux en voie de résorption. Ultérieurement un orifice femelle s'ouvre au niveau du carrefour, à proximité de l'osphradium. Dès la fécondation, la gonade est remplacée progressivement par un bloc de sclérose dont les dimensions s'amenuisent peu à peu. Dans le massif glandulaire, les cellules s'affaissent par suite de la vidange de leurs sécrétions et les noyaux deviennent pycnotiques. L'histolyse de l'appareil copulateur est due, en grande partie, à l'activité de macrophages.

Il existe un autre organe, sans liaison anatomique avec l'appareil génital et non encore décrit, mais dont l'évolution coïncide chronologiquement avec le cycle reproducteur. Il s'agit d'une masse multilobée entourant les centres nerveux du collier péri-œsophagien, richement innervée et dépourvue de connexion avec tout autre système. Bien que ses éléments paraissent de type glandulaire, aucun canal n'est identifiable. Les cellules sont grandes, souvent groupées en rosettes. Leurs noyaux sont très polymorphes et leurs cytoplasmes contiennent chez l'animal en cours de diffé-

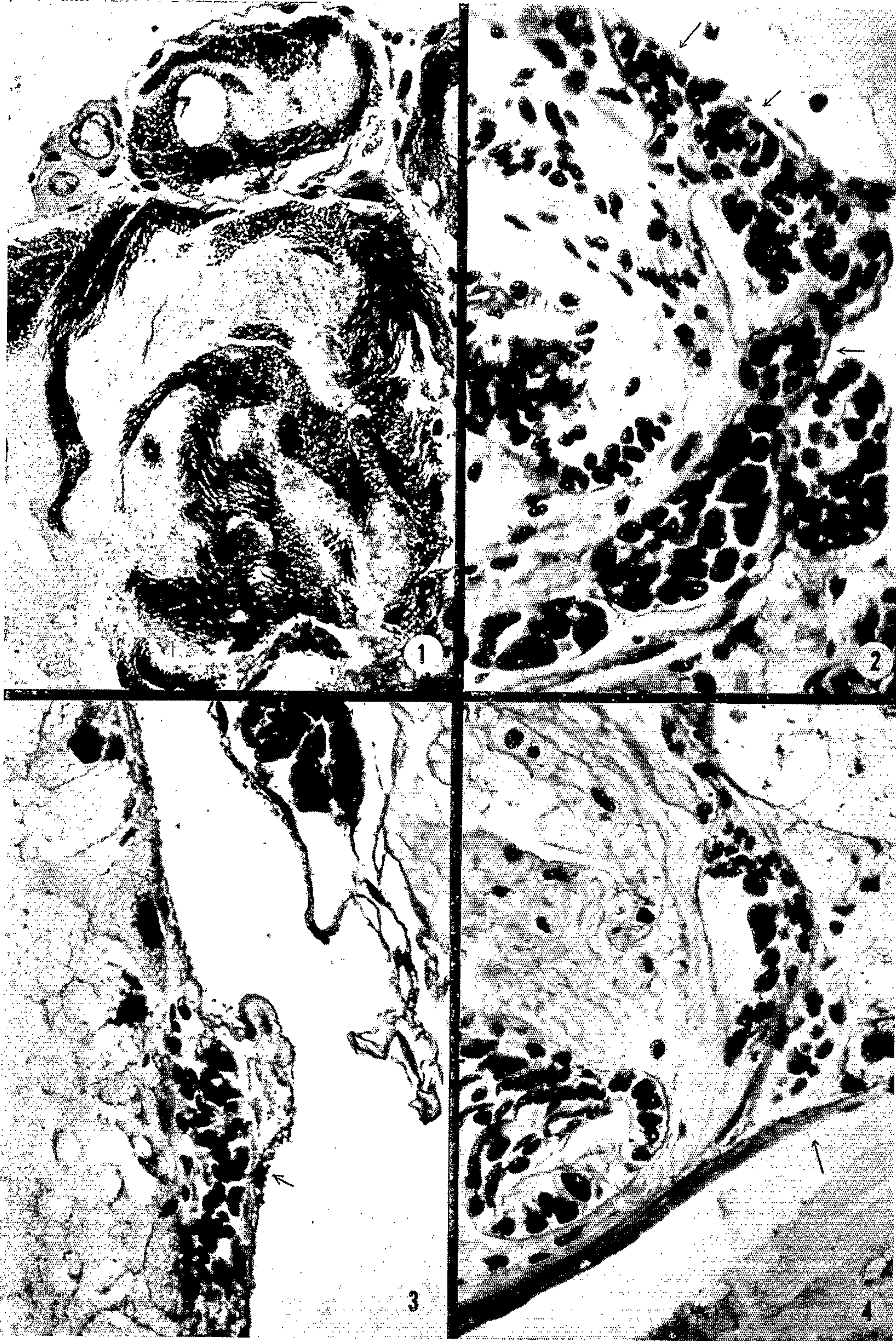
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Ovotestis à un stade éloigné de la fécondation. Bouin, gallocyanine-picro-indigocarmin. Grossissement : 130 diamètres. Remarquer les deux oocytes et l'abondance des spermatozoïdes.

Fig. 2. — Coupe transversale de la masse buccale du même animal. Même technique et même grossissement que la figure 1. Remarquer la radula (*à gauche*), les ganglions nerveux (*bord droit du cliché*) et le tissu juxta-ganglionnaire (*flèches*).

Fig. 3. — Gonade atrophique (*flèche*) d'un animal incubant, située contre la glande digestive. Même technique que la figure 1, grossissement : 200 diamètres. Remarquer la disparition totale des gonocytes. Un embryon dans la poche incubatrice apparaît dans l'angle supérieur droit.

Fig. 4. — Coupe de la masse buccale du même individu incubant. Même technique et même grossissement que la figure 2. Remarquer l'atrophie du tissu juxta-ganglionnaire (*flèche*).


1
2
3
4

renciation sexuelle, un produit finement grenu, doué d'affinités pour la fuchsine acide et le ponceau. Chez les animaux incubants, l'organe s'amoindrit de façon considérable ce qui correspond à une diminution assez nette des volumes nucléaires et surtout à une réduction des cytoplasmes, ces derniers perdant en outre, les affinités tinctoriales mentionnées ci-dessus. Cette évolution au cours du cycle reproducteur doit inciter à émettre, avec les réserves inhérentes au caractère purement morphologique de ce travail, l'hypothèse de la nature endocrine de l'organe juxtaganglionnaire qui vient d'être décrit.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) J. MEISENHEIMER, *Wiss. Ergebn. Dtsch. Tiefsee-Exped. Valdivia*, 9, 1905, p. 1-314.

(2) J. MEISENHEIMER, *Geschlecht und Geschlechter*, G. Fischer, Jena, 1, 1921, p. 640.

(*Institut Océanographique,*
195, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Valeur réactogène des fréquences acoustiques dans le signal de défense territoriale du Rouge-gorge* (Erithacus rubecula). Note (*) de M. **Jean-Claude Brémond**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La hauteur de chaque note est un paramètre important pour la signification du signal. On peut cependant opérer des transpositions de fréquences, mais de faible amplitude, sauf pour les notes de la partie haute du spectre.

Une Note précédente [1], relative à l'analyse physique du signal acoustique de défense territoriale chez le Rouge-gorge, montrait que la majorité des sons émis se situait dans deux bandes de fréquences. Bien que ces dernières se chevauchent légèrement, il est facile de répartir les motifs (suite de notes similaires) selon deux types : bas (2 à 6 kHz) et hauts (5 à 12 kHz). Il était nécessaire de rechercher expérimentalement si les hauteurs respectives de ces deux bandes constituaient une information. En d'autres termes, était-il possible d'opérer des transpositions sans altérer la valeur réactogène du signal ? De plus, la notion de rapports harmoniques (quotient de deux fréquences) a-t-elle une valeur d'information ?

L'expérimentation, toujours réalisée dans la nature sur des oiseaux sauvages et libres, a été conduite en diffusant par haut-parleur des signaux modifiés. Ils ont été obtenus à partir d'une séquence naturelle dont les fréquences acoustiques ont été transposées selon des procédés de trois types. Dans tous les cas, *seules les fréquences ont été modifiées.* Tous les autres paramètres (temporels y compris) sont demeurés inchangés.

Premier type d'altération du signal. — Au moyen d'un modulateur en anneau, les fréquences acoustiques ont été décalées vers le haut d'une valeur de 1 kHz (*fig. e*). Une note qui, par exemple, était constituée par une fréquence de 2 kHz s'est trouvée reportée à 3 kHz; ce qui était 9 kHz est devenu 10 kHz, etc. Une transformation analogue a été faite, mais avec une translation de 2 kHz (*fig. f*). Ce qui a été réalisé vers les fréquences hautes l'a été également vers les fréquences basses. Le signal a été descendu, d'une part de 1 kHz (*fig. c*) et, d'autre part, de 2 kHz (*fig. b*). Il a donc été obtenu quatre signaux nouveaux. Ces décalages, d'une quantité égale pour toutes les valeurs des fréquences, modifient les rapports harmoniques, tant au sein de chaque note (ce sont des bruits complexes) qu'entre les différentes notes. Par contre, la largeur de la bande de fréquences utilisée reste la même que dans le signal d'origine, avant transformations.

Deuxième type d'altération du signal. — Au moyen d'un magnétophone à têtes tournantes, les différentes fréquences acoustiques ont été transposées vers le haut d'une quantité égale à 20 % de leurs valeurs initiales (*fig. g*). (Cette altération est à opposer à celle du type précédent où toutes les

fréquences étaient translatées d'une même quantité, indépendamment de leurs valeurs absolues). Ce qui, par exemple, était 4 kHz devient $4 + [(4 \times 20)/100] = 4,8$ kHz. Une transformation analogue (20 %) a également été faite vers les fréquences basses (*fig. a*). Dans ces deux cas, les rapports harmoniques ont donc été conservés au détriment de la largeur de la bande contenant le signal. Cette dernière est modifiée du fait que les fréquences élevées sont, en valeur absolue, plus transformées que les fréquences basses.

Troisième type d'altération du signal. — Un signal, dont toutes les fréquences avaient été diminuées de 2 kHz (1er type d'altération), a été traité selon le type 2. Ses fréquences ont été remontées de 33 % de leurs valeurs, ce qui a eu pour effet d'élargir le spectre du signal (*fig. h*). Cette dernière opération tend à annuler les modifications de la première, sans toutefois y parvenir et rend impossible la concordance de toutes les fréquences de ce nouveau signal avec celles du signal naturel. La concordance exacte ne pouvant avoir lieu que pour une seule fréquence, nous avons choisi 8 kHz. Ce signal est donc très différent du signal naturel. Il cumule des altérations qui étaient distinctes dans les transformations de type 1 et 2 (modification des rapports harmoniques; élargissement du spectre).

— Le pouvoir réactogène des sept signaux décrits ci-dessus a été comparé à celui du signal normal, ce dernier ayant été pris comme témoin. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

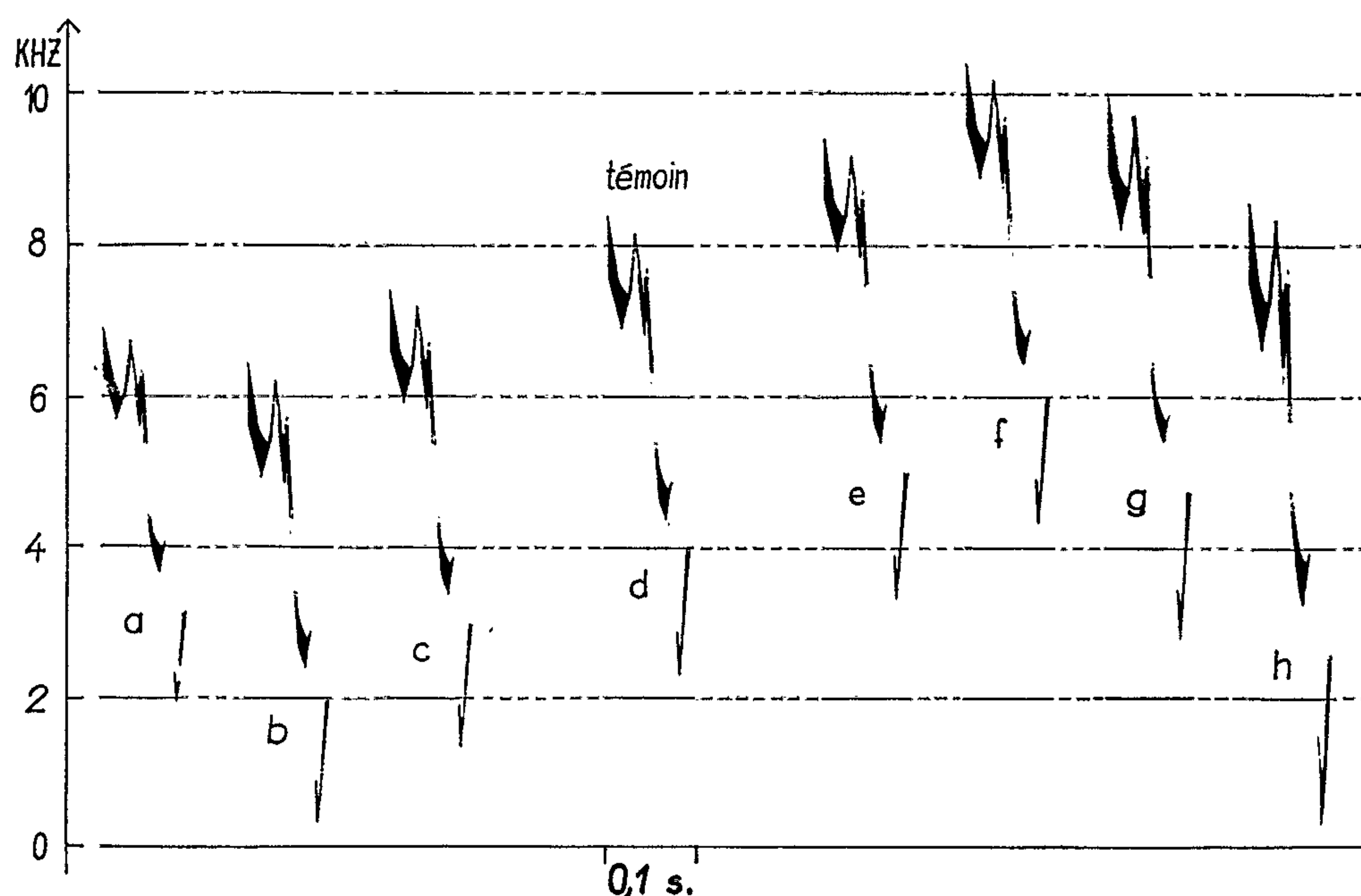
Tableau des résultats expérimentaux.

	Voir figure.	Nature et valeur de la transposition.	Rapports harmoniques.	Largeur du spectre.	Réactions positives analogues à celles produites par le témoin (%).	Nombre d'expériences.
Fréquences abaissées.	*a*......	— 25 %	Conservés	Modifiée	48	23
	b......	— 2 kHz	Modifiés	Conservée	55	20
	c......	— 1 kHz	»	»	68	19
	d......	Témoin	–	–	100 (par définition)	103
Fréquences relevées.	*e*......	+ 1 kHz	Modifiés	Conservée	90	10
	f......	+ 2 kHz	»	»	58	31
	g......	+ 25 %	Conservés	Modifiée	65	17
	h......	Abaissées de 2 kHz puis relevées de 33 %	Modifiés	»	86	15
					TOTAL :	238

— La comparaison des valeurs portées (lignes *a* à *g*) montre qu'un signal transposé perd d'autant plus de son pouvoir réactogène que les fréquences qui le composent s'éloignent de celles du signal normal (*d*). Ceci s'observe indépendamment du type de transposition effectué, puisque

les résultats exprimés (lignes *b*, *c*, *e* et *f*) ne sont pas respectivement meilleurs que ceux portés en *a* et *g* bien que dans ces deux derniers cas les rapports harmoniques aient été conservés. Ce sont donc les valeurs absolues des fréquences qui sont perçues par l'oiseau et la notion de rapport harmonique n'a pas de signification dans ce type de signal.

— La valeur du signal est moins altérée par un relèvement des fréquences (*e*, *f* et *g*) que par abaissement (*a*, *b* et *c*). Dans ce dernier cas, il n'y a plus de notes dans la partie haute du spectre du signal. Ce type



Sonagramme des diverses transpositions réalisées à partir d'un signal normal. L'analyse figurée ici ne représente que seulement deux notes choisies à titre d'exemple : *a*, *b*, *c*, fréquences abaissées; *d*, signal normal, non transposé; *e*, *f*, *g*, *h*, fréquences relevées. Remarquer que les durées respectives de ces divers signaux ont été maintenues constantes et égales à celle du signal naturel (0,1 s).

de transposition étant celui qui affecte le plus la valeur du signal, on en conclut que le Rouge-gorge est particulièrement sensible à la valeur des fréquences constituant les notes les plus hautes de son signal.

— Les transpositions qui conservent les rapports harmoniques (*a* et *g*) modifient la largeur de la bande de fréquences de toutes les notes alors que cette dimension n'est pas altérée pour les autres transpositions (*b*, *c*, *e* et *f*).

L'expérience ayant montré que la perte de signification du signal était indépendante du type de transposition employé, on peut penser que la largeur de la bande de fréquences de chaque note est un paramètre de peu d'importance.

— Le type d'expérience porté en *h* confirme les résultats exprimés ci-dessus. Partant du signal abaissé de 2 kHz et qui figurait parmi ceux ayant le minimum de valeur (55 % de la valeur du témoin), il a été possible,

à la suite d'une autre transposition, de lui redonner une signification presque normale (86 % de la valeur du témoin). Ce signal est cependant beaucoup plus modifié que chacun de ceux des deux autres types puisqu'il a subi consécutivement ces deux modes de transposition. Il diffère cependant de chacun d'entre eux en ce sens qu'il est le seul dont les notes de fréquences élevées soient au voisinage de leur valeurs normales. C'est donc cette dernière propriété qui est responsable de sa bonne valeur réactogène. La comparaison des figures *d* et *h* montre nettement que la concordance des fréquences n'est réalisée que dans la portion supérieure du spectre (vers 8 kHz).

La hauteur de chaque note, et spécialement des notes hautes, est donc un paramètre très important pour la signification du signal. Toute transposition, même si elle conserve les rapports harmoniques, altère la valeur du signal. La forme des notes paraît être un paramètre de moindre importance. Ce dernier résultat avait déjà été soupçonné antérieurement lors de permutations de structures entre motifs hauts et motifs bas [2].

(*) Séance du 22 février 1965.

[1] R.-G. BUSNEL et J.-C. BRÉMOND, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 608.

[2] J.-C. BRÉMOND, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3365.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets de l'hormone de mue sur les synthèses d'acides nucléiques dans les disques imaginaux de* Calliphora erythrocephala *Meig.* (*Insecte, Diptère*). Note (*) de M. **Paul Berreur**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les synthèses de DNA et de RNA sont étudiées par voie historadiographique dans les disques imaginaux de larves normales et de larves privées de l'hormone de mue. En l'absence d'hormone, la synthèse de DNA disparaît; l'élaboration de RNA est considérablement réduite. La réintroduction de l'hormone de mue fait réapparaître en premier lieu la synthèse de RNA dans les noyaux, puis, plus tardivement, l'élaboration de nouvelles molécules de DNA.

Chez *Calliphora erythrocephala*, l'ablation de l'anneau de Weismann, organe élaborateur de l'hormone de mue, supprime la métamorphose et provoque le maintien définitif de l'état larvaire [Burtt (1), 1939; Possompès (2), 1949]. Cette opération n'est efficace que si elle est réalisée avant une certaine « période critique » de la fin de la vie larvaire.

Chez les « larves permanentes » ainsi obtenues, l'implantation de l'anneau de Weismann actif, ou d'une de ses fractions constituée par les grandes cellules de la glande péritrachéenne, déclenche la métamorphose [Possompès (3), 1950].

L'étude historadiographique des synthèses d'acides nucléiques dans les disques imaginaux (ébauches des appendices de la Mouche) fait l'objet de la présente Note. Trois groupes d'animaux sont considérés :

a. Des larves parvenues au terme de leur croissance;

b. Des larves permanentes ayant survécu douze jours à l'ablation de l'anneau de Weismann;

c. Des larves permanentes de même âge que les précédentes, dans lesquelles deux anneaux de Weismann actifs ont été implantés.

Explication des Figures.

Fig. 1. — Disque imaginal alaire de larve normale, sacrifiée 2 h après l'injection de thymidine tritiée.

Fig. 2. — Disque imaginal de patte prothoracique de larve normale, sacrifiée 2 h après l'injection d'uridine tritiée.

Fig. 3. — Disque imaginal alaire de larve privée de l'anneau de Weismann depuis 12 jours, sacrifiée 3 h 30 mn après l'injection de thymidine tritiée.

Fig. 4. — Disque imaginal alaire de larve privée de l'anneau de Weismann depuis 12 jours, sacrifiée 2 h après l'injection d'uridine tritiée.

Fig. 5. — Disque imaginal alaire de larve privée de l'anneau de Weismann depuis 12 jours, sacrifiée 3 h 30 mn après l'implantation de deux anneaux de Weismann actifs et l'injection de thymidine tritiée.

Fig. 6. — Disque imaginal alaire de larve privée de l'anneau de Weismann depuis 12 jours, sacrifiée 1 h après l'implantation de deux anneaux de Weismann actifs et l'injection d'uridine tritiée.


Fig. 1

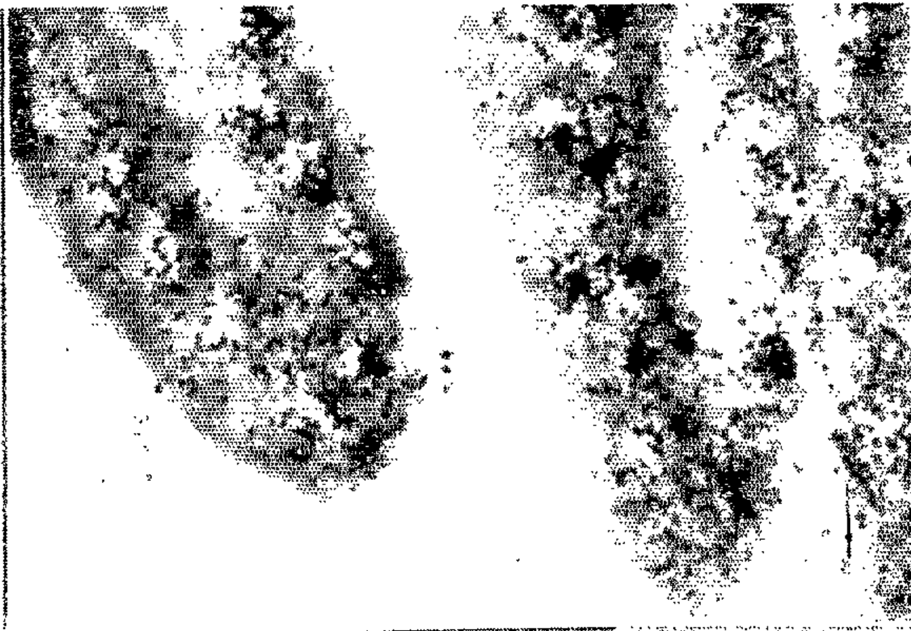
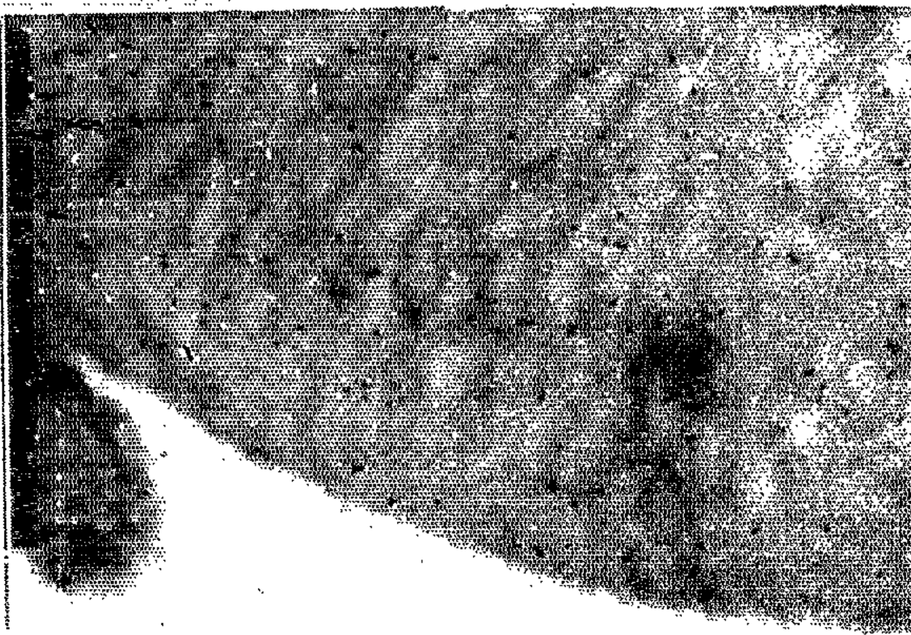
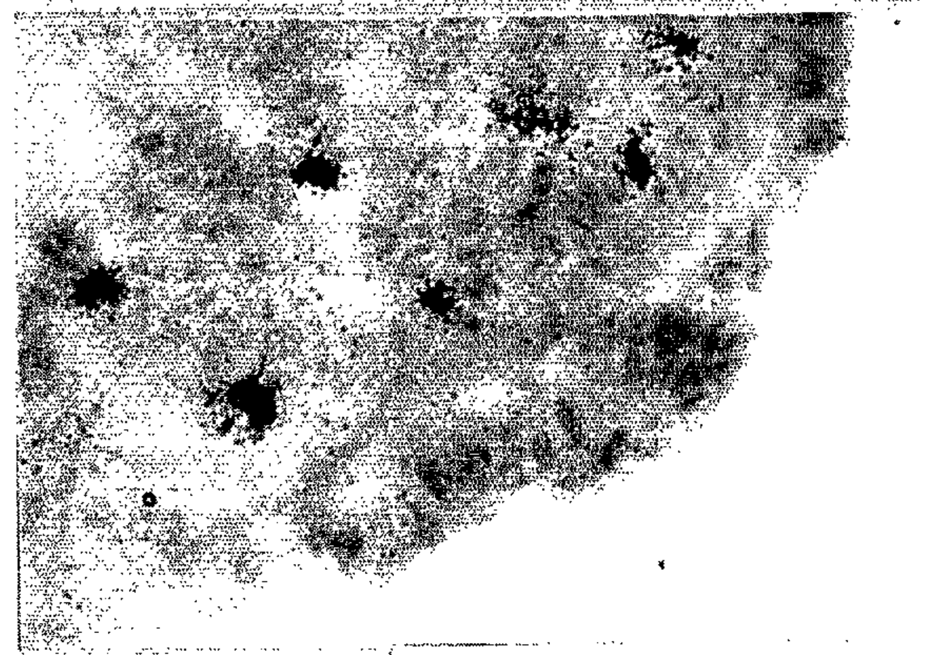
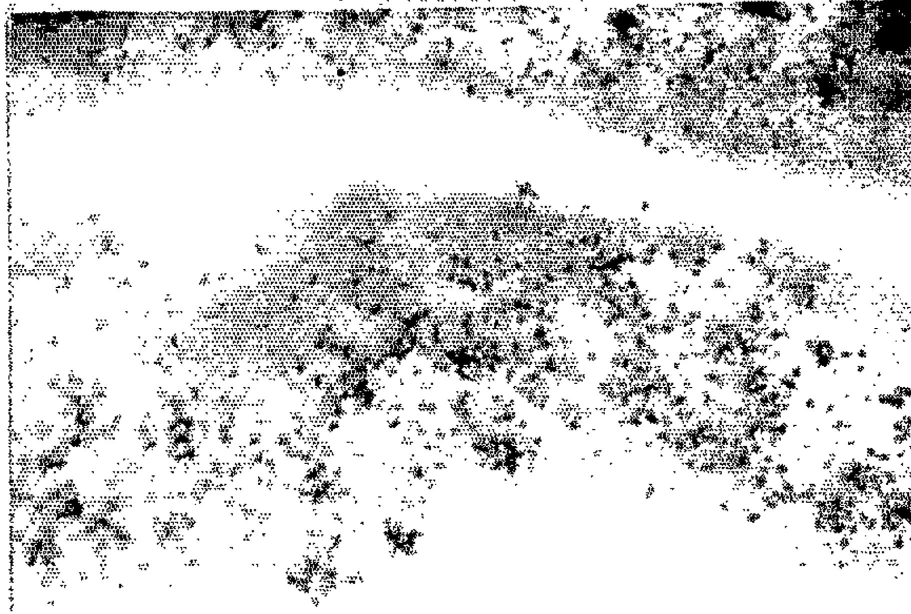

Fig. 2


Fig. 3


Fig. 4


Fig. 5


Fig. 6

La technique historadiographique utilisée est celle du « Stripping film » [Doniach et Pelc ([1]), 1950]. La thymidine tritiée (activité spécifique : 5 Ci/mM; Amersham), choisie comme précurseur d'acides désoxyribonucléiques (DNA) et l'uridine tritiée (1,7 Ci/mM; Amersham), précurseur d'acides ribonucléiques (RNA), sont injectées sous forme de solution dans du sérum physiologique à la dose de 2 μCi par animal. Les nucléotides acido-solubles sont éliminés des coupes par un bain de 1 h dans l'acide trichloracétique à 5 %.

a. Étude des larves normales. — Les disques imaginaux croissent considérablement à la fin de la vie larvaire. Les noyaux de leurs cellules, intensément marqués 2 h après l'introduction de thymidine tritiée (*fig.* 1) sont le siège d'une importante synthèse de DNA.

De tous les tissus étudiés chez les animaux parvenus au terme de la vie larvaire, les disques imaginaux présentent la plus forte radioactivité observée après injection d'uridine tritiée (*fig.* 2). L'élaboration de RNA est donc importante dans leurs cellules. Au cours des premières minutes qui suivent l'injection, les molécules marquées sont d'abord incorporées dans les noyaux; 2 h plus tard, la radioactivité s'est largement étendue au cytoplasme.

Synthèses de DNA et de RNA sont en relation avec le rapide accroissement de ces organes au moment où ils sont étudiés.

b. Étude des « larves permanentes ». — Les animaux examinés, privés de l'anneau de Weismann depuis 12 jours au moins, reçoivent une injection de molécules marquées, et sont fixés 2 h plus tard.

Les disques imaginaux des larves privées de l'hormone de mue s'accroissent peu. Ils semblent incapables d'élaborer le DNA : après injection de thymidine tritiée, une faible radioactivité peut être observée dans le noyau de quelques cellules (*fig.* 3), mais ce phénomène, qui atteint une très faible ampleur, n'est pas significatif.

Il n'en est pas de même de la synthèse de RNA, et 12 jours après la suppression de l'hormone de mue, l'injection d'uridine tritiée fait apparaître dans tous les cas étudiés une radioactivité notable dans les disques imaginaux des larves permanentes (*fig.* 4). La synthèse de RNA décelée chez ces animaux n'est cependant pas aussi importante que chez les larves normales. Elle correspond peut-être à la participation des RNA aux réactions fondamentales dans l'entretien de la vie et n'implique pas la croissance des cellules imaginales.

c. Étude des « larves permanentes » dotées d'anneaux de Weismann actifs. — Les larves privées de l'organe producteur de l'hormone de mue depuis 12 jours reçoivent simultanément deux anneaux de Weismann actifs et une injection de molécules marquées. Elles sont fixées à intervalles de temps réguliers, depuis 15 mn jusqu'à 8 h après l'opération. Soixante larves ont été examinées.

L'élaboration de grandes quantités de molécules de RNA est le premier phénomène observable après l'implantation d'anneaux de Weismann actifs : alors que la synthèse de RNA est réduite dans les disques imaginaux de larves permanentes (*fig.* 4), elle devient aussi importante qu'à la fin

de la vie larvaire normale, dès la première heure qui suit l'introduction de l'organe élaborateur de l'hormone de mue (*fig.* 6). Les noyaux sont les premiers à présenter le RNA marqué en quantité importante.

L'incorporation de thymidine tritiée, qui ne peut être décelée chez les larves permanentes, semble toujours absente au cours des premières heures consécutives à l'implantation d'anneaux de Weismann actifs. Il faut attendre 3 h 30 mn après cette dernière intervention pour que la radioactivité due aux molécules de thymidine tritiée incorporées soit aussi intense que chez les larves normales (*fig.* 5) : l'élaboration de nouvelles molécules de DNA est postérieure à la synthèse de la fraction de RNA qui se marque dans le noyau.

Discussion. — La croissance des disques imaginaux est contrôlée par un facteur endocrine : l'hormone de mue. Les expériences réalisées montrent que le premier effet de cette hormone dans la stimulation de la croissance concerne la synthèse d'acides nucléiques. Il apparaît que l'élaboration de la fraction de RNA qui se marque rapidement dans les noyaux précède la synthèse de DNA.

Clever et Karlson [5] ont montré que l'ecdysone (très voisine de l'hormone de mue, sinon identique) provoque l'apparition de « puffs » riches en RNA messager le long des chromosomes des glandes salivaires de *Chironomus*.

De même, Sekeris et Lang [6] ont extrait de l'épiderme de *Calliphora* soumis à l'action de l'ecdysone, un RNA messager capable d'induire la formation d'enzymes actives dans le brunissement de la cuticule.

Les cellules des disques imaginaux répondent elles aussi au stimulus hormonal, en élaborant en premier lieu, de grandes quantités de RNA dans leurs noyaux. Il est intéressant de constater que, dans son action sur l'orientation du métabolisme aussi bien que dans son activité génératrice de mitoses, l'hormone de mue semble agir initialement de façon identique.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) E. T. Burtt, *Proc. Roy. Soc. London*, (B), 126, 1939, p. 210.
(2) B. Possompes, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1527.
(3) B. Possompes, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 409.
(4) I. Doniach et S. R. Pelc, *Brit. J. Radiol.*, 23, 1950, p. 184.
(5) U. Clever et P. Karlson, *Expt. Cell. Res.*, 20, n° 3, 1961, p. 623.
(6) C. E. Sekeris et N. Lang, *Life Sciences*, 3, 1964, p. 625.

(*Laboratoire de Physiologie des Insectes, Faculté des Sciences, 7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e, Service de Biochimie de l'Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif* et *Laboratoire de Génétique évolutive, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Conséquences de l'absence unilatérale d'un membre locomoteur sur certains caractères morphologiques du têtard de Grenouille.* Note (*) de Mlle **Régine Aubry**, présentée par M. Étienne Wolff.

Nous nous sommes demandé quelles modifications peut faire subir l'ablation unilatérale d'un membre à l'organisme et à ses parties chez le têtard de *Rana temporaria*. C'est ce que nous avons étudié en effectuant l'ablation unilatérale de la patte postérieure droite, sectionnée au niveau de l'abdomen. On sait que le têtard restaure activement le membre qui a été supprimé, reconstituant ainsi son appareil locomoteur pair; il faut donc prolonger, durant toute la vie larvaire, l'absence de la patte droite, par des sections répétées du bourgeon de remplacement : les modifications constatées dans l'organisme seront alors les conséquences de la condition expérimentale qu'il subit.

Nous avons élevé 26 lots de têtards, opérés pour la première fois au stade 39-40 [d'après la table de Cambar et Marrot ([1])], et soumis ensuite à l'ablation répétée, entre 2 et 6 fois, du bourgeon de régénération. Nous avons noté avec précision, à la métamorphose, les anomalies survenues chez les animaux d'expérience, comparés aux témoins, tous normaux dans chaque lot (*fig.* 1). Voici le détail de nos observations :

Léthalité des opérés. — Sur 502 animaux d'expérience, 156 sont morts avant la métamorphose, ce qui représente une mortalité de 31,08 %, alors que parmi les témoins 6 seulement sur 121 (soit 4,96 %) sont morts à la métamorphose.

Différence de taille. — Une constante différence de taille (longueur du corps à l'exclusion de la queue) est en faveur des opérés par rapport aux témoins : taille moyenne, chez les premiers, 11,9 mm; chez les seconds, 10,7 mm.

Fréquence des anomalies. — Elles concernent, sous différentes formes, 31,5 % des animaux ayant survécu à l'opération, les unes frappant d'œdème l'animal entier, les autres consistant en anomalies du membre *postérieur gauche* (flexion anormale, atrophie, bourgeon de membre surnuméraire).

Œdème. — L'œdème n'a touché que 11 animaux, donc 3,18 % des animaux observés. Généralement très prononcé, il s'accompagne toujours d'une anomalie supplémentaire du membre postérieur épargné : soit dans deux cas l'absence de flexion à l'aîne et au genou; dans six cas l'atrophie plus ou moins complète de ce membre; dans trois autres cas enfin un simple moignon médian, resté au stade 45, représente la patte postérieure (*fig.* 2).

Anomalies articulaires de la patte postérieure gauche. — Elles sont très fréquentes : 43 individus, donc 12,4 % des 346 opérés, en sont affectés à un degré plus ou moins poussé (*fig.* 3), selon le détail ci-dessous :

	Nombre de cas.	%.
Flexion de la cuisse très peu prononcée	2	4,65
» » nulle	8	18,6
» » la déjetant du côté opposé	2	4,65
» patte au genou très peu prononcée	1	2,33
» » » nulle	12	27,9
» » » la déjetant du côté opposé	1	2,33
Membre sans aucune flexion	17	39,5
Total	43 animaux	

Signalons enfin que, parmi ces 43 animaux, 7 ont présenté une anomalie supplémentaire : 2 sont œdémateux, et chez 5 autres le membre postérieur gauche est lui-même très atrophié.

Atrophies. — Concernant invariablement le membre postérieur, elles affectent 62 animaux au total, donc 17,9 % des 346 sujets opérés. Elles présentent tous les degrés, allant de l'atrophie légère jusqu'à l'absence totale du membre postérieur gauche (*fig.* 4), ou même jusqu'au remplacement de ce membre par un moignon en position médiane (*fig.* 5). Voici le détail de ces différents degrés :

	Nombre de cas.	%.
Développement réduit	17	27,42
Atrophie notable	19	30,64
» très poussée (équivalent au stade 47)	15	24,19
État de moignon (stades 41-42)	4	6,45
Absence totale de membre postérieur	4	6,45
Remplacement de ce membre par une ébauche médiane	3	4,84
Total	62 animaux	

Anomalies supplémentaires. — Parmi ces 62 animaux à patte gauche atrophiée, 13 (20,9 %) présentent, en outre, soit : un œdème (3 cas), soit

Explication des Figures.

Fig. 1. — Témoin (début métamorphose); individu normal.

Fig. 2. — Œdème général; membre postérieur à l'état d'ébauche médiane.

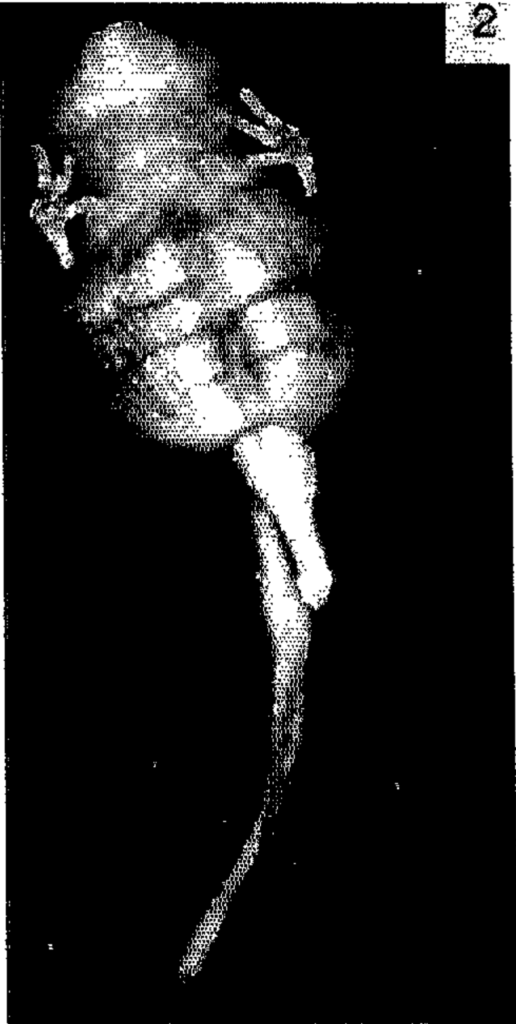
Fig. 3. — Absence de flexion du membre postérieur, déjeté du côté opposé.

Fig. 4. — Atrophie totale du membre postérieur.

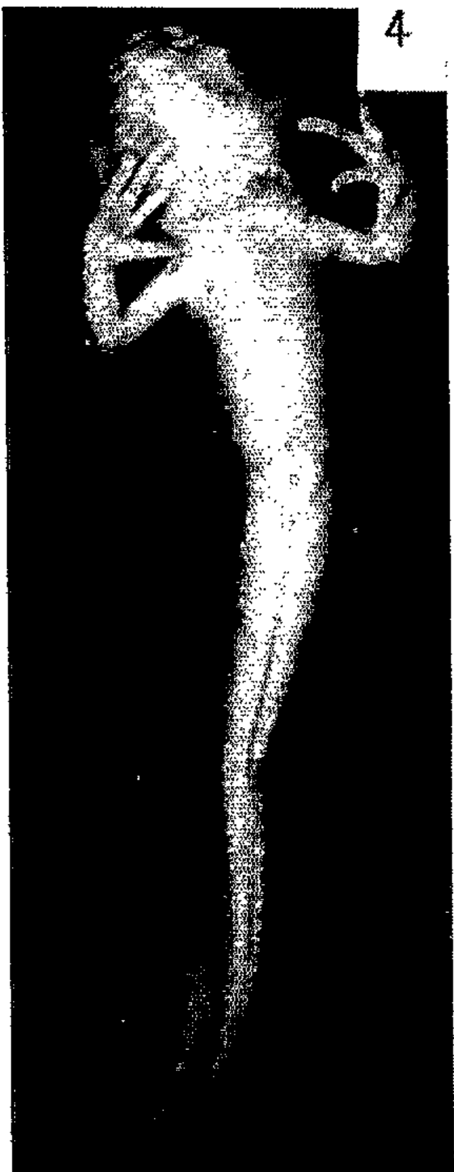
Fig. 5. — Remplacement du membre postérieur par une ébauche médiane.

Fig. 6. — Ébauche de membre surnuméraire, fixée sur le genou.


1


2


3


4


5


6

des défauts de flexion du membre épargné (6 cas), soit un bourgeon supplémentaire sur l'ébauche du régénérat (1 cas) ou sur la patte postérieure atrophiée (3 cas).

Ébauches de membres surnuméraires. — La présence d'une ébauche de membre surnuméraire sur la patte postérieure gauche s'observe chez 13 animaux (3,76 % des sujets observés). Ses stades de développement sont très variables : ils vont du simple bourgeon (type stade 41) à un membre partiel très bien développé (type stades 48 à 50); quant à son emplacement, il peut tout aussi bien se trouver sur la région de l'aîne que sur le genou (*fig.* 6) ou même sur le tibia.

Parmi ces 13 animaux, 4 sont porteurs en outre d'une anomalie supplémentaire (soit atrophie, soit absence de flexion).

Résumé. — Le tableau ci-dessous résume la distribution des diverses modifications consécutives à l'absence expérimentale de la patte postérieure droite.

Type de l'anomalie.	Nombre total des cas anormaux.	% sur les 129 cas anormaux.	% sur les 346 sujets opérés.
OEdème	11	8,53	3,18
Flexion anormale	43	33,33	12,43
Atrophie	62	48,06	17,9
Ébauche supplémentaire	13	10,08	3,76
Total	129	–	37,28

Il reste à noter un fait commun aux quatre types d'anomalies décrites, la variabilité suivant les lots. Elle offre un caractère absolument désordonné entre les valeurs extrêmes, notées ci-dessous :

Mortalité	Entre 5	et 55	%
Anomalies, considérées globalement	»	0	72,7
Flexion	»	0	40
Atrophie	»	0	54,5
Ébauche de membre surnuméraire	»	0	20

Précisons que le chiffre extrême 0 se rapporte à un lot, le seul qui ait été exempt de toute anomalie.

Comme les différents lots ont été mis en route d'une façon échelonnée dans le temps, le facteur temps n'intervient pas en tant que facteur influant. Un autre facteur est, lui aussi, à éliminer : l'origine des animaux, car nous avons opéré, dans le temps, sur trois souches différentes. Et, de même, les écarts, variables suivant les lots, entre deux amputations successives, ne donnent aucune valeur qui puisse être prise en considération (rythme des interventions successives sur un même lot).

Mais il est un autre facteur dont semble dépendre la fréquence des anomalies relevées : c'est le nombre total des amputations successives (n) subies par les divers individus, ainsi qu'il ressort du tableau ci-après (ces chiffres sont exprimés en %).

	n.				
	3.	4.	5.	6.	7.
Flexion anormale	13,56	15,05	26	25,92	100
Atrophie	16,98	14,55	25,67	38,8	80
Ébauche surnuméraire	14,28	26,32	26,66	50	–
Ensemble de ces anomalies	15,08	16,07	23,46	35,62	83,3

Conclusion générale. — Les anomalies observées sont nombreuses : leur pourcentage (31,5 % des animaux survivant à l'opération) dénote le trouble subi par l'organisme et précise sa manière de réagir après suppression unilatérale d'un membre important. Parmi ces anomalies, les atrophies du membre postérieur subsistant l'emportent par leur nombre, ainsi que les défauts de flexion de ce membre, excluant son usage normal. En somme, atrophies et défauts de flexion ont pour résultat principal de réduire la constitution et le rôle fonctionnel du membre persistant, comme par répercussion de la suppression de son homologue pair.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) R. Cambar et Br. Marrot, *Bull. biol. Fr. Belg.*, 88, fasc. 2, p. 168.

(Laboratoire de Biologie générale,
Faculté des Sciences de Strasbourg,
12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'actinomycine* D *sur la métamorphose induite par la thyroxine, chez l'Axolotl.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Zalta** et **Jean-Claude Beetschen** [1], transmise par M. Albert Vandel.

L'actinomycine D inhibe la métamorphose induite par la thyroxine. Ce phénomène semble indiquer que le déclenchement de la métamorphose se trouve directement sous contrôle génique.

L'Axolotl (*Siredon mexicanum*) constitue un exemple classique de néoténie. Cet Urodèle atteint normalement la maturité sexuelle sans perdre ses caractères larvaires, les plus évidents étant les branchies externes et les nageoires caudale et dorsale. La persistance de ces caractères larvaires provient d'un hypofonctionnement thyroïdien permanent. L'administration de thyroxine est rapidement suivie de la métamorphose de l'Axolotl en un Amblystome (*Ambystoma mexicanum*). L'Axolotl représente ainsi un système biologique stable où l'on peut déclencher une modification morphogénétique dans des conditions déterminées par l'expérimentateur; de ce fait, il permet d'aborder l'étude des mécanismes primaires de l'induction de cette transformation par la thyroxine.

On sait que, d'une façon générale, la métamorphose correspond au développement de certains organes et à la régression d'organes larvaires. La régression au niveau cellulaire a lieu sous l'influence d'enzymes protéolytiques [[2], [3]]. Dans un premier travail expérimental, nous avons recherché si certains phénomènes de la métamorphose dépendent directement d'une expression génique au moment de son induction. Pour ce faire, dans la mesure où les propriétés de l'actinomycine D permettent de penser qu'elle agit par inhibition de la synthèse du RNA messager et par conséquent des enzymes effecteurs, nous avons étudié l'influence de cet antibiotique sur la métamorphose induite par la thyroxine.

Les Axolotls utilisés étaient de souche blanche (homozygotes pour le gène *d*). Agés de 18 mois environ, pesant de 65 à 75 g ou de 75 à 85 g selon les séries établies, ils étaient tous issus d'une même ponte provenant elle-même du stock d'Axolotls du Laboratoire d'Embryologie de la Faculté des Sciences de Paris [4]. Chaque série d'observations a porté sur la comparaison de trois lots d'animaux traités parallèlement : A, traité à l'actinomycine seule; T, traité à la thyroxine seule; AT, traité à la fois à l'actinomycine et à la thyroxine, soit simultanément, soit successivement selon les cas.

L'actinomycine D [5], en solution dans du liquide de Holtfreter, a été administrée en injections intrapéritonéales quotidiennes, à des doses variant de 0,5 à 1,5 μg/animal/jour. Les Axolotls ont été préalablement anesthésiés par immersion dans une solution aqueuse de MS 222 à 1 °/₀₀

Le traitement à la thyroxine commence le 6e jour. La mue débute discrètement le 15e jour seulement (au lieu du 9e jour dans le lot T). La mort survient le 21e jour, les branchies étant restées intactes (elles étaient complètement régressées depuis le 15e jour dans le lot T). Le témoin du lot A est encore vivant après 46 jours mais des cloques cutanées sont apparues le 33e jour.

L'actinomycine exerce donc une influence durable sur la physiologie de l'individu, plus nette que dans les deux premières séries, où la thyroxine commençait d'agir en même temps que l'antibiotique.

c. *Quatrième série.* — Les lots A et AT reçoivent au total 5 μg d'actinomycine par individu, en 4 jours. Puis le lot AT est mis au repos pendant quatre autres jours et la thyroxine est administrée à partir du 5e jour. Dans ces conditions, on n'observe pas d'inhibition de la métamorphose mais un ralentissement des phénomènes de mue et de régression branchiale par rapport au lot T.

La comparaison avec la série précédente fait ressortir la nécessité d'une dose suffisante d'actinomycine (10 μg) pour que l'inhibition soit franche tout en n'entraînant pas une mort trop rapide des individus traités.

Discussion et conclusions. — Ces expériences préliminaires permettent déjà d'affirmer que, dans des conditions définies, l'actinomycine D inhibe, tout en les dissociant partiellement, les transformations métamorphotiques induites chez l'Axolotl par la thyroxine. Si la mue épidermique peut apparaître comme moins sensible à cette inhibition, il n'en est pas de même pour les branchies *qui persistent au lieu de régresser*. Le conflit entre l'action métamorphosante de la thyroxine et l'action nettement inhibitrice de l'actinomycine est fatal car, dans les conditions où l'actinomycine seule serait bien supportée, les animaux traités par les deux substances meurent assez rapidement sans s'être métamorphosés ou en tout début de métamorphose.

Compte tenu du blocage de la synthèse du RNA messager par l'actinomycine qui se combine au DNA nucléaire, nous pouvons penser que, dans les conditions normales, l'action de la thyroxine doit s'exercer d'abord sur l'expression de certains gènes pour déclencher soit directement la production d'enzymes protéolytiques, soit la différenciation préalable de macrophages sécrétant ces enzymes en grandes quantités (2). Comme l'a suggéré Weber pour la métamorphose induite par la thyroxine chez l'Anoure *Xenopus* (2), on peut aussi penser que ce sont des produits issus de l'action initiale de la thyroxine au niveau des tissus qui agiraient eux-mêmes pour déclencher la suite des processus d'histolyse. Mais ici encore nous pouvons admettre que ces produits, interviendraient par un mécanisme génique pour assurer la différenciation des macrophages. En tous cas, nos expériences étayent une des possibilités examinées par Weber (2), selon laquelle les phénomènes d'histolyse de la métamorphose

ne seraient pas obligatoirement dus à l'activation d'enzymes préexistant (Laboratoires Sandoz). Les animaux traités à la thyroxine seule ont également été anesthésiés dans les mêmes conditions. Ces anesthésies répétées n'ont pas eu d'influence apparente sur les phénomènes étudiés.

La thyroxine (DL-thyroxine Roche) a été administrée sous forme de solution dans l'eau d'élevage renouvelée chaque jour. Chaque individu était maintenu dans un récipient contenant 5 l d'eau avec une concentration en thyroxine de 100 μg/l les deux premiers jours du traitement, de 200 μg/l les jours suivants. Nous savions que dans ces conditions, à 18-20°C, les Axolotls normaux présentent les premiers signes de régression branchiale le 8e ou le 9e jour; la mue épidermique débute et s'amplifie ensuite. Au bout d'une vingtaine de jours, la métamorphose est achevée. Son cours est marqué extérieurement par la mue épidermique et l'acquisition d'une peau rèche, par la régression des branchies et des replis épais formant les nageoires dorsale et caudale et par l'élargissement de l'orifice buccal. Le squelette céphalique est remanié.

1. Traitement a l'actinomycine et la thyroxine débutant simultanément dans le lot AT. — *a. Première série.* — Dans le lot T, la régression branchiale commence le 9e jour et est achevée le 19e jour, la mue est généralisée à partir du 11e jour. Dans le lot AT, un animal commence à muer très discrètement le 13e jour seulement et meurt le 18e jour avec ses branchies intactes, ayant reçu au total 13 μg d'actinomycine (dont 5 μg avant le 9e jour). La second animal mue légèrement à partir du 10e jour et ses branchies régressent, mais il meurt le 23e jour, les injections d'actinomycine (15 μg au total) ayant cessé depuis 3 jours.

Les animaux du lot A reçoivent au total 15 μg d'actinomycine en 20 jours et continuent à vivre pendant deux semaines (*voir* plus loin).

b. Deuxième série. — L'actinomycine est injectée en quantités plus fortes dès le début. Les individus des lots A et AT reçoivent ainsi chacun 20 μg d'actinomycine en 15 jours. Pour les trois animaux du lot AT, on note une desquamation discrète à partir du 11e jour, plus accentuée le 18e jour. Les branchies ne régressent pas chez l'un des trois individus, qui meurt le 20e jour; chez les deux autres, elles commencent à régresser avec du retard mais sont encore présentes à la mort, qui survient le 19e et le 21e jour. L'action toxique de l'actinomycine est très nette dans ce cas, car les animaux du lot A meurent eux aussi, le 23e jour. Nous notons une forte vasodilatation périphérique avec hémorragies capillaires, et des signes d'hémorragie interne.

2. Traitement a l'actinomycine précédant le traitement a la thyroxine dans le lot AT. — *a. Premières observations.* — Le lot A de la première série est repris : les individus avaient reçu 15 μg d'actinomycine en 20 jours. Soumis à l'action de la thyroxine, ils meurent le 14e jour de ce traitement sans avoir montré aucune signe de métamorphose.

b. Troisième série. — Les lots A et AT reçoivent 10 μg d'actinomycine par individu en 8 jours. Le lot AT est laissé au repos complet pendant 5 jours. dans des lysosomes, mais surtout à une néoformation enzymatique précédant immédiatement l'histolyse généralisée.

D'autre part, on a récemment montré que la thyroxine peut stimuler la synthèse de certaines protéines même en présence d'actinomycine, dans des systèmes acellulaires *in vitro* (6). Ceci pourrait expliquer la persistance dans nos expériences d'une kératinisation épidermique qui semble moins sensible à l'inhibition par l'actinomycine que les processus globaux d'histolyse.

Il nous semble peu vraisemblable, dans l'état actuel de la question, que la thyroxine agisse en permettant la mise en œuvre de RNA messager déjà présent dans le cytoplasme. Il est plus probable que l'action de la thyroxine se manifeste au niveau génique, comme pour certaines hormones déjà étudiées [(7), (8), (9)] ou pour l'induction de la synthèse d'enzymes par des hormones (10).

Des expériences en cours sur des têtards d'Anoures devront permettre de préciser certains problèmes évoqués ci-dessus.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Christiane Ory, aide-biologiste du C. N. R. S.

(2) R. WEBER, *Helv. physiol. pharmacol. Acta*, 21, 1963, p. 277-291.

(3) R. WEBER, *Ciba Found. Symp. Lysosomes*, 1963, p. 282-300.

(4) M. le Professeur L. Gallien a fait don de cette ponte qui a constitué l'origine de notre stock.

(5) Fournie par Merck and Co, Inc. New-York.

(6) L. SOKOLOFF, C. M. FRANCIS et P. L. CAMPBELL, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 728-736.

(7) U. CLEVER, *Chromosoma*, 12, 1961, p. 607-675.

(8) P. V. ANGELETTI, M. L. SALVI et G. TACCHINI, *Experientia*, 20, 1964, p. 612.

(9) R. EISENSTEIN et M. PASSAVOY, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 117, 1964, p. 77-79.

(10) P. KARLSON, *Persp. Biol. Medic.*, 6, 1963, p. 203.

(Laboratoire de Chimie biologique et Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Toulouse, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Nouveaux résultats concernant les relations entre la croissance somatique et la fonction de reproduction du Décapode Brachyoure* Carcinus mænas *L. Cas des femelles de printemps.* Note (*) de Mlle **Noëlle Demeusy**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans une Note précédente ([1]), nous indiquions les principaux résultats concernant les relations entre croissance somatique et fonction de reproduction chez la femelle du Crabe *Carcinus mænas*. Ces résultats étaient obtenus à partir d'animaux maintenus en eau courante, pendant les mois d'hiver, la température de l'eau des bacs individuels d'élevage restant inférieure à 10°.

Nous exposons ici ceux relatifs à des femelles de printemps, suivies à partir d'avril jusqu'en juillet et ainsi soumises à des températures toujours supérieures à 10°. Les mêmes méthodes d'étude sont employées (évaluation de la croissance somatique par mesures successives du bourgeon de régénération d'un péréiopode préalablement autotomisé, évaluation de la croissance génitale par mesures successives des ovocytes de l'animal), et des courbes simultanées de la croissance somatique et de la croissance ovarienne sont construites pour chacun des individus. Les observations sont faites sur animaux normaux et sur animaux privés de leurs pédoncules oculaires, les uns et les autres étant œvés ou non.

Résultats obtenus chez des femelles maintenues a une température supérieure a 10°. — Femelles normales. — *Femelles de petite taille.* — Deux types de comportement sont observés chez de telles femelles.

— 50 % d'entre elles présentent une courbe de régénération rapide et quasi linéaire. Leurs ovaires restent constamment translucides. Au moment de l'exuviation (juin et juillet) l'indice de régénération R ([2]) atteint une valeur voisine de 20, correspondant à celle qu'indique A. G. Bauchau ([3]).

— L'autre moitié de ces femelles présente une régénération beaucoup plus lente. Par contre le développement génital est accusé. La croissance somatique est d'ailleurs d'autant plus ralentie que le développement ovarien est plus intense. Ainsi R atteint la valeur 5 deux mois après l'autotomie chez des femelles dont les ovocytes n'ont pas dépassé 200 μ; il reste bien inférieur à 5 chez celles dont les ovocytes sont passés en seconde phase de vitellogenèse ([1]).

Femelles de taille moyenne. — Une fois la croissance somatique déclenchée, elle se poursuit toujours plus lentement que chez les femelles plus jeunes, ce que A. G. Bauchau avait déjà remarqué ([3]).

Les courbes somatiques peuvent revêtir divers aspects qu'il est aisé de rapprocher de modalités également variées présentées par le développement génital.

— Un point d'inflexion peut apparaître pour R = 5, à partir duquel la croissance se fait plus rapide et conduit à l'exuviation. Ce point correspond exactement dans le temps à un point critique présenté par la courbe ovarienne et qui intervient pour un diamètre des ovocytes compris entre 150 et 200 μ. A ce moment précis les ovaires sont crèmes ou jaune pâle mais le dépôt de vitellus se stabilise. Il peut même disparaître, involuer, alors que se poursuit la croissance somatique. Après l'exuviation (R = 20), les ovaires pénètrent alors seulement dans la seconde phase de vitellogenèse.

— Chez d'autres individus, le point critique se transforme en un court plateau de stabilisation qui s'installe pour des valeurs de R comprises entre 8 et 9 pour des ovaires qui, là encore, sont en début de vitellogenèse. Puis la croissance somatique reprend lentement jusqu'à une exuviation plus tardive que dans le cas précédent et pour des valeurs plus faibles de R (R voisin de 15). L'état génital s'est plus ou moins stabilisé.

— Enfin, comme pour les quatre femelles de petite taille, un certain nombre d'individus atteignent très rapidement (R compris entre 3 et 4) un long plateau de régénération et dès le point critique la vitellogenèse s'est installée et poursuivie normalement.

Femelles privées de leurs pédoncules oculaires. — La disparition du complexe neuroendocrine pédonculaire se traduit invariablement, à cette époque de l'année et quelle que soit la taille de la femelle, par un déclenchement de la vitellogenèse. Un mois après l'opération, elle est en plein développement ou pour le moins en début de seconde phase.

Femelles de petite taille. — Parallèlement à cette réaction génitale, certaines femelles régénèrent et selon le stade ou le sous-stade d'intermue auquel a eu lieu l'ablation des pédoncules, c'est l'une ou l'autre des phases de la croissance somatique qui doit coïncider avec la pleine vitellogenèse.

La régénération qui chez la plupart de nos opérés a repris, correspond très vraisemblablement comme chez les animaux normaux, à la croissance basale. Les ovaires parcourent alors la première phase de développement (le diamètre des ovocytes reste inférieur à 200 μ). Cette croissance basale peut se poursuivre lentement ou passer à la phase de l' « advancing plateau » (2) alors que de leur côté les ovaires parcourent la seconde phase de la vitellogenèse. L'indice de régénération R peut ainsi atteindre la valeur 8 au moment où l'animal pond. Il arrive aussi que pour cette même valeur de R l'animal soit surpris par une exuviation avant la ponte. Il est alors fréquent de constater que les soies marginales de l'abdomen réapparaissent proportionnellement plus courtes qu'à la mue précédente. Cette observation est à rapprocher de celle du même ordre faite sur certaines

opérées d'hiver qui subissent une exuviation anticipée dès le réchauffement de la température ([1]).

La croissance somatique de telles femelles opérées est moins intense que celle des jeunes femelles normales en dehors de la vitellogenèse, mais elle est accélérée par rapport à celle des femelles en période de vitellogenèse. Ainsi chez ces jeunes femelles les deux processus de croissance peuvent fort bien être activés et se manifester simultanément.

Certains cas se sont présentés, pour lesquels le bourgeon est parvenu à une valeur de R égale à 14. Mais pour eux, l'ablation pédonculaire n'a pas été concomitante de l'autotomie. Elle a été pratiquée alors que la croissance basale avait déjà repris (R compris entre 3 et 4). Une partie de la croissance préexuviale paraît donc s'être réalisée. Elle a coïncidé avec le début de la seconde phase de vitellogenèse, mais elle ne s'est pas poursuivie. En effet l'exuviation anticipée est intervenue, puis la vitellogenèse a poursuivi son cours jusqu'à la ponte.

Femelles de taille moyenne. — Les femelles de cette taille ne présentaient encore aucun signe de régénération un mois après l'ablation des pédoncules oculaires. L'exuviation cependant est là encore possible en pleine vitellogenèse, la ponte intervenant environ un mois plus tard.

Conclusion. — Ce travail met en évidence de façon définitive l'influence freinatrice qu'exerce le déroulement normal de la vitellogenèse sur la croissance somatique que peut révéler un bourgeon de régénération.

La vitellogenèse s'installe généralement chez les femelles de Luc-sur-Mer (Calvados) récoltées au printemps, à des moments variés de la croissance basale. Elle s'oppose alors à la croissance ultérieure du bourgeon et entraîne un allongement du temps d'intermue.

La vitellogenèse expérimentale obtenue par ablation des pédoncules oculaires s'oppose aussi le plus souvent, à toute croissance du bourgeon, mais permet cependant parfois le parcours des stades d'intermue : l'exuviation intervient alors en pleine vitellogenèse.

Il arrive qu'un déroulement simultané de la croissance somatique et de la vitellogenèse se présente. Cette modalité intéresse toujours des individus adultes *jeunes*. Chez les individus normaux, chacun des deux processus étant plus ou moins perturbé, il est inexact de parler de simultanéité normale. Chez les jeunes opérées seule la croissance préexuviale semble alors irréalisable.

La non-réalisation ou la réalisation incomplète de cette croissance préexuviale pourrait expliquer la réduction, observée au cours de ces expériences et au cours d'expériences antérieures ([1]), du développement de certains caractères sexuels externes de l'abdomen chez les femelles adultes qui muent après ablation des pédoncules oculaires. Le développement plus ou moins prononcé des caractères sexuels abdominaux serait

ainsi, chez les femelles adultes opérées, lié à des perturbations de la croissance somatique, elles-mêmes en rapport avec la physiologie génitale de l'animal.

Des recherches sont actuellement poursuivies afin d'approfondir cette action « pseudojuvénilisante » provoquée par l'ablation des pédoncules oculaires.

(*) Séance du 1er mars 1965.
(1) N. Demeusy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 323.
(2) D. E. Bliss, *Bertil Hanström Zoolog. Papers*, 1956, p. 56-75.
(3) *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 91, fasc. 1, 1961, p. 57-84.
(4) G. Vernet-Cornubert et N. Demeusy, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 360.

(*Laboratoire de Zoologie,*
Faculté des Sciences de Caen, Calvados.)

OCÉANOGRAPHIE BIOLOGIQUE. — *Effet du cuivre sur la croissance du plutéus d'Oursin* (Paracentrotus lividus). Note (*) de M. **Paul Bougis**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Additionné à l'eau de mer à des doses de 10 à 20 μg/l le cuivre ralentit la croissance du corps des plutéus et la longueur de la baguette somatique est inversement proportionnelle à la dose de cuivre. A ces faibles doses la croissance des bras n'est pas affectée, leur régression est même retardée. Pour 30 μg/l de cuivre la croissance des bras est perturbée et 50 μg/l représente une dose léthale.

Il y a quelques années nous avons attiré l'attention sur l'effet retardateur exercé par de faibles doses de cuivre sur le développement du plutéus d'Oursin ([1]). Cet effet se traduisait par une longueur totale moindre, par rapport aux témoins, des plutéus se développant pendant 40 h à 20° dans l'eau de mer additionnée de 20, 10 et même 5 μg de cuivre au litre. Nous avons cherché à préciser l'effet de ces faibles doses en suivant le développement des plutéus pendant toute la phase endotrophe et le début de la phase exotrophe ([2]) et en mesurant séparément le corps du plutéus et ses bras postoraux.

Méthodes. — Après fécondation les œufs sont dégangués par addition supplémentaire de sperme, centrifugés et mis à séjourner dans une solution d'antibiotiques (pénicilline, 5 000 U. I.; chloramphénicol, 500 μg; néomycine, 500 μg, pour 1 ml) pendant 20 à 30 mn, puis placés, à des concentrations de 6 à 40 œufs au millilitre, dans l'eau de mer expérimentée, filtrée sur filtre millipore G. S. (pores de 0,22 μ) et contenue dans des récipients stériles. Le développement bactérien est ainsi considérablement réduit. Sur les différents lots, élevés à 25°, sont prélevés au cours du développement des volumes de 5 à 10 ml filtrés sur filtre millipore de 25 mm de diamètre. Ces filtres, lavés rapidement à l'eau distillée, sont séchés à 60°, montés sous huile de cèdre et il est facile alors de mesurer le squelette calcaire des plutéus. La baguette somatique et la baguette postorale ([3]), situées dans le prolongement l'une de l'autre, sont mesurées séparément, l'origine étant prise au milieu de leur jonction. Les résultats sont donnés en divisions du micromètre, une division équivalent à 10,1 μ.

Résultats. — Le premier résultat de ces expériences a été de mettre en évidence que le freinage exercé sur la croissance des plutéus par les faibles doses de cuivre a un caractère permanent, si du moins l'on considère la longueur de la baguette somatique. La longueur maximale atteinte par celle-ci à la fin du développement endotrophe diminue avec l'augmentation de la concentration du cuivre contenu dans le milieu (*fig.* A). Une relation assez précise existe même entre ces deux valeurs qui sont inversement proportionnelles. En appelant l la longueur de la baguette somatique on a

$$l = l_0 - kx,$$

où l_0 est la valeur de l chez les témoins, x la concentration du cuivre en microgrammes par litre et k un coefficient de l'ordre de 0,26 variant légèrement avec les expériences ($\pm$ 0,03). Ce coefficient est assez élevé pour permettre d'envisager la possibilité théorique d'un dosage biologique du cuivre en eau de mer.

Le deuxième résultat observé est que, à la différence de ce qui se passe pour la baguette somatique, la longueur de la baguette postorale n'est pas affectée par les faibles doses de cuivre. Au contraire, avec 10 ou 20 μg/l la longueur atteinte est souvent supérieure à celle des témoins (*fig.* B).

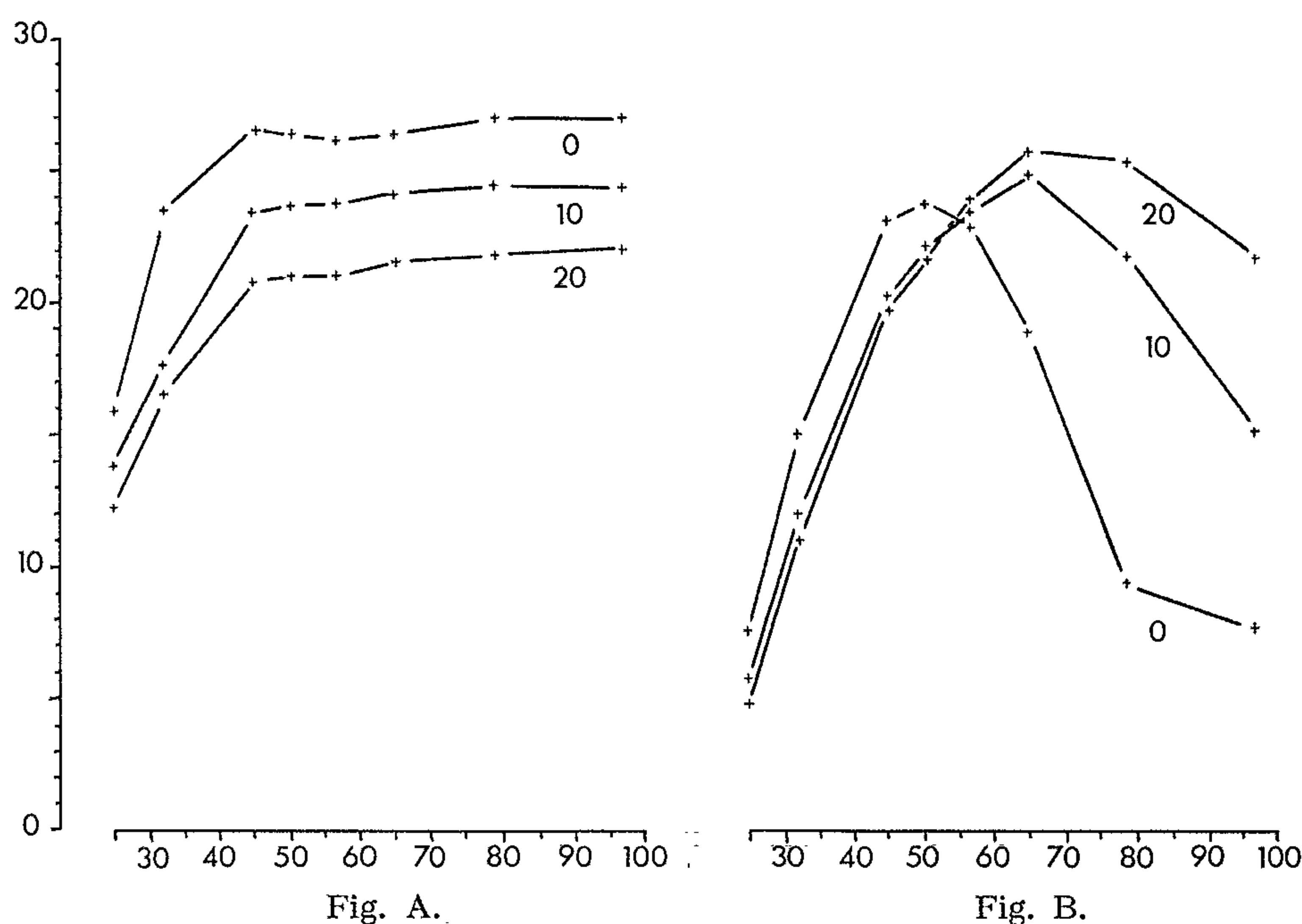


Fig. A. Fig. B.

Croissance des plutéus de *Paracentrotus lividus* élevés dans de l'eau additionnée de 0, 10 et 20 μg/l de cuivre (teneur initiale : 0,4 μg/l). A, baguette somatique; B, baguette des bras postoraux. En abscisses temps en heure (à 25°); en ordonnées divisions du micromètre (une division = 10,1 μ). Fécondation du 18 novembre 1964.

Le cuivre s'il freine la croissance du corps du plutéus est donc sans action sur la croissance des bras, ce qui aboutit à des plutéus disproportionnés par rapport aux plutéus normaux.

Comment expliquer cette amélioration de la croissance des bras avec les faibles doses de cuivre? Nous proposons l'interprétation suivante : la diminution en longueur de la baguette somatique correspond à une diminution de la taille du corps du plutéus et à une utilisation moindre des matériaux contenus dans l'œuf. C'est l'excédent de ces matériaux qui permettrait une croissance supérieure des bras. L'évolution de la longueur des bras et de leur régression vient appuyer cette façon de voir. Alors que les témoins montrent, dans les conditions où nous opérons, une régression rapide traduisant l'absence de réserves, cette régression est moins rapide

pour les plutéus élevés dans l'eau additionnée de 10 μg/l de cuivre et encore moins dans ceux élevés dans l'eau de mer additionnée de 20 μg/l. Ceci ne peut s'expliquer, étant donné que la consommation métabolique doit être du même ordre dans les différents cas, que par une disponibilité plus grande en matériaux de réserve dans les plutéus freinés dans leur croissance par le cuivre.

Il est d'autre part intéressant de remarquer que l'action du cuivre, à ces faibles doses, doit être considérée comme un ralentissement, un freinage de la croissance et non comme un retard temporaire : à 25° la baguette somatique termine la phase de son développement rapide en environ 50 h que ce soit dans l'eau naturelle ou dans l'eau additionnée de cuivre.

Aux doses plus fortes la relation de proportionnalité inverse entre la quantité de cuivre ajoutée et la longueur de la baguette somatique reste toujours valable mais des perturbations de plus en plus importantes commencent à apparaître. Ainsi, avec 30 μg/l de cuivre, la longueur de la baguette somatique est réduite de 30 à 35 % par rapport aux témoins et les bras montrent une croissance nettement abaissée. Avec 50 μg/l la relation de proportionnalité inverse se vérifie encore au bout de 35 h de développement mais au-delà le ralentissement est supérieur à ce qui est prévu par cette relation. Les bras ne se développent plus. Les larves meurent rapidement et la dose peut être considérée comme léthale.

Ces nouvelles expériences confirment donc nos premières conclusions : au-delà de 20 μg/l le cuivre en eau de mer affecte sérieusement le développement du plutéus et une dose de 50 μg/l est léthale. Aux doses plus faibles l'effet est encore nettement reconnaissable et le cuivre freine la croissance du plutéus. Assez paradoxalement cette dernière action permet d'envisager la possibilité théorique d'un effet favorable. Un léger freinage permet à la larve de garder à sa disposition une certaine quantité de substances de réserve, de prolonger sa phase endotrophe et elle pourra ainsi mieux supporter une déficience éventuelle de la nourriture disponible dans le milieu ambiant.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) P. Bougis, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 326.
(2) P. Bougis, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1250.
(3) L. Pressoir, *Bull. Inst. Océanogr.* Monaco, 1142, 1959.

(*Station Zoologique, Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

GÉNÉTIQUE. — *Études cytogénétiques chez 16 chèvres intersexuées* [1]. Note [*] de MM. **Jean de Grouchy**, **Jean-Jacques Lauvergne** et **Guy Ricordeau**, présentée par M. Clément Bressou.

L'étude de la chromatine sexuelle et du caryotype de 16 chèvres intersexuées de race *Saanen* est compatible avec l'hypothèse qu'il s'agit de femelles génétiques.

L'intersexualité sous toutes ses formes est très répandue chez la Chèvre domestique [*voir* Koch et coll. [2] et Sionneau [3] p. revue]. Dans les races laitières suisses (*Toggenburg* et *Saanen*), elle est toujours associée à une absence de cornes et sa fréquence est de l'ordre de 15 % [4]. Parmi les animaux normaux, le rapport des sexes est constamment déséquilibré en faveur des mâles et peut atteindre 184 mâles pour 100 femelles [5]. Selon Asdell [6] et Eaton [7], l'intersexualité serait due à l'action d'un gène récessif situé très près du gène autosomique dominant pour l'absence de cornes (voire confondu avec ce dernier). Cette action serait limitée aux femelles génétiques, ce qui expliquerait le déséquilibre du taux de masculinité.

Les premières études chromosomiques ont simplement démontré que le nombre chromosomique de l'espèce est de 60 [[8] à [12]]. Les études de la chromatine nucléaire des cellules nerveuses des animaux intersexués sont compatibles avec l'hypothèse que tous [[13], [14]] ou certains [[15], [16]] sont des femelles génétiques. Un intersexué étudié par Makino [17] serait mâle.

Dans le but de vérifier ces premières hypothèses et conclusions, nous avons étudié, grâce à des modifications simples des techniques utilisées chez l'Homme, la chromatine nucléaire et le caryotype de quatre animaux témoins (deux mâles et deux femelles) et de 16 intersexués, tous de race *Saanen*.

Matériel. — Les animaux proviennent du troupeau de chèvres de la Station Centrale de Physiologie animale du C. N. R. Z. Tous les intersexués ont pu être classés à l'aide de l'échelle d'intersexualité externe de Eaton [18]; ils sont stériles.

Méthode. — *a. Chromatine nucléaire.* — Un frottis cellulaire est obtenu en grattant la muqueuse jugale à l'aide d'une spatule en bois; après étalement et coloration immédiate par l'orcéine acétique la préparation est observée extemporanément.

b. Étude caryotypique. — Du sang entier prélevé sur héparine (2 500 U pour 5 ml) est mis en culture à raison de 12 gouttes dans 20 ml de milieu (sérum de chèvre : 5 ml; milieu 199 : 15 ml) auxquels on ajoute deux gouttes de phytohémagglutinine (une goutte de M et une goutte de P).

La culture dure 72 h. Le blocage des mitoses, le choc hypotonique, la fixation et la coloration sont obtenus selon la technique habituelle [(19), (20)].

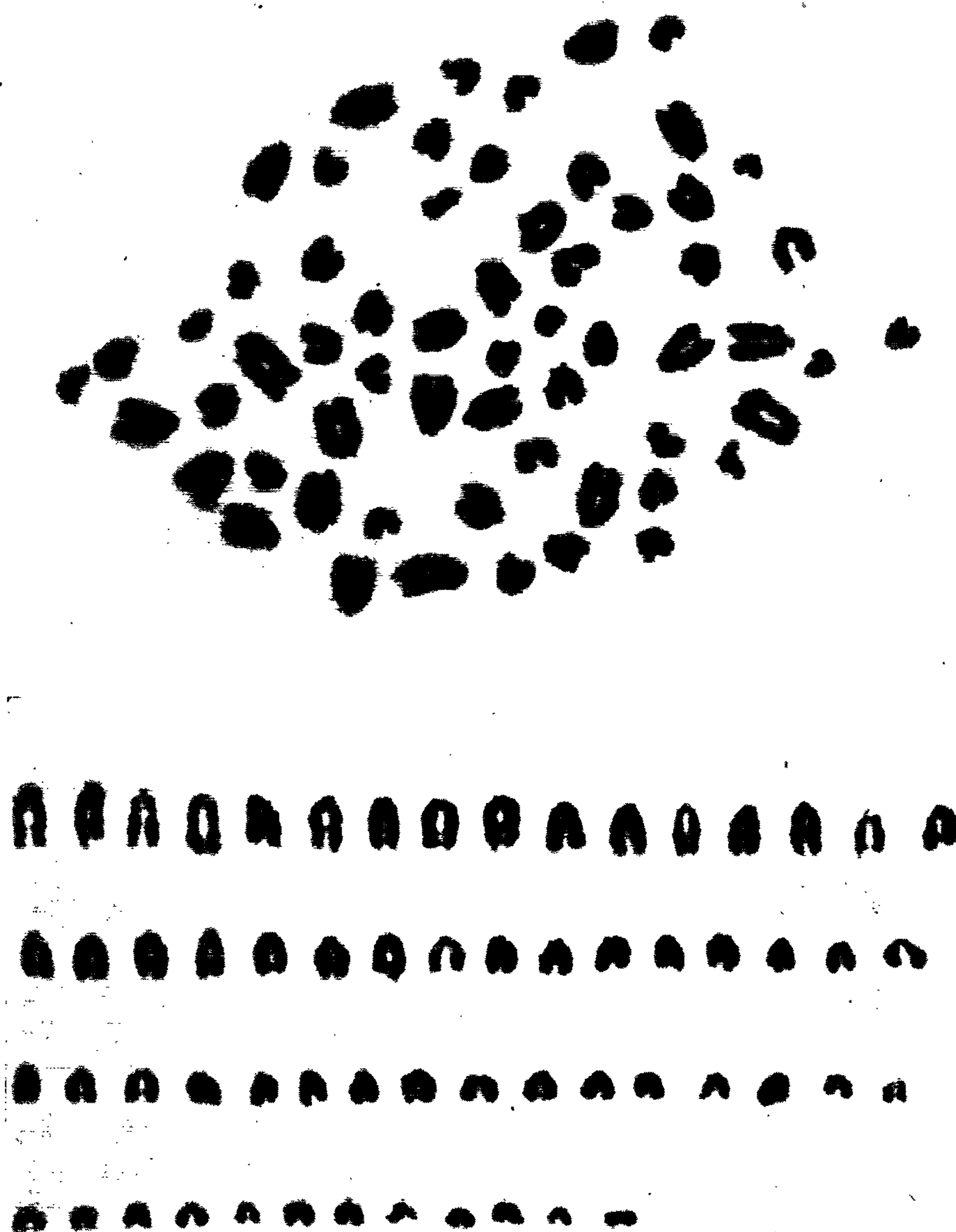


Fig. 1 *a* et *b*. — Chromosomes dispersés et caryotype d'une chèvre normale.

Résultats. — *a. Animaux témoins.* — L'examen des frottis jugaux a permis de vérifier la présence, chez les femelles, du corps de Barr dans environ 5 % des noyaux (soit moins que dans l'espèce humaine) et leur absence chez les mâles.

L'analyse caryotypique a confirmé l'existence de 60 chromosomes, tous télocentriques et de taille régulièrement décroissante. On note, chez le mâle, la présence d'un chromosome nettement plus petit que les autres,

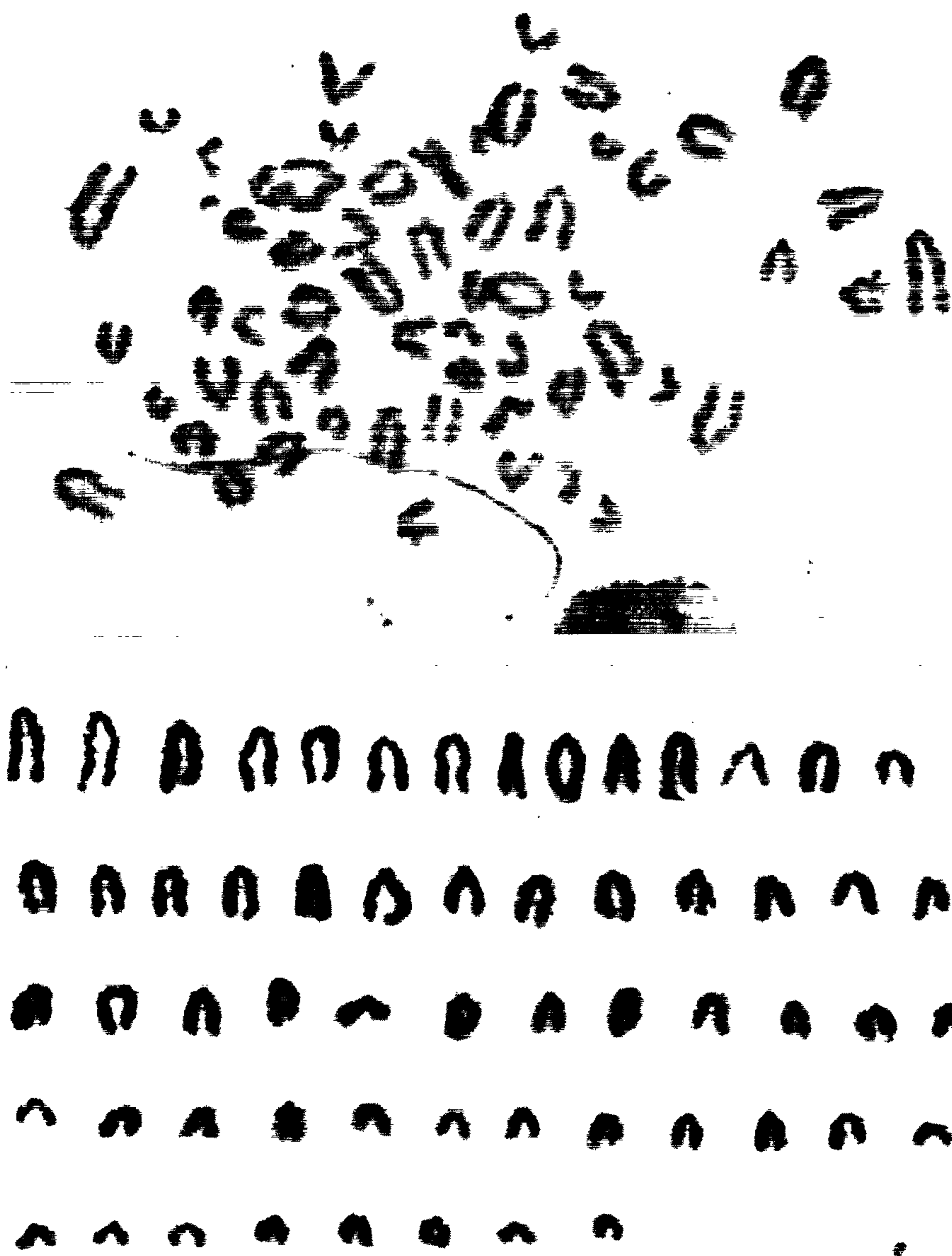


Fig. 2 *a* et *b*. — Chromosomes dispersés et caryotype d'un bouc normal.

qu'on a identifié au chromosome Y. Celui-ci est absent chez la femelle. Il n'est pas possible de reconnaître le chromosome X, tant chez le mâle que chez la femelle.

b. Animaux intersexués. — Chez tous les intersexués étudiés, on a noté la présence de 60 chromosomes, sans chromosome Y.

c. Remarques. — La technique utilisée donne d'excellents résultats. Les mitoses incomplètes semblent plus nombreuses que chez l'Homme. L'index mitotique semble également plus faible.

DISCUSSION. — Les observations sont compatibles avec l'hypothèse que les chèvres intersexuées sont des femelles génétiques. Elles n'excluent toutefois pas la possibilité de remaniements chromosomiques, de l'X en particulier, qu'il est impossible de déceler, étant donné que tous les chromosomes sont télocentriques et de taille régulièrement décroissante, ce qui exclut toute tentative d'appariement.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) Travail réalisé avec l'aide de l'I.N.S.E.R.M. Collaboration technique de Mlle E. Passage.

(2) P. KOCH, H. FISCHER et H. SCHUMANN, *Erbpathologie der Landwirtschaftlichen Haustiere*, Paul Parey, Berlin, 1957, p. 265.
(3) G. SIONNEAU, *Thèse vét.*, Alfort, 1964, 58 pages.
(4) G. RICORDEAU, *Bull. Tech. Ing. Serv. agric.*, 179, 1963, p. 189.
(5) R. F. PAGET, *Brit. Goat. Soc. mon. J.*, 36, 1943, p. 57.
(6) S. A. ASDELL, *Science*, 99, 1944, p. 124.
(7) O. N. EATON, *Genetics*, 30, 1945, p. 51.
(8) I. I. SOKOLOV, *Bull. Bureau Genet. Eugen. Acad. Sc. U. S. S. R.*, 8, 1930, p. 63.
(9) R. O. BERRY, *J. Hered.*, 29, 1938, p. 343.
(10) S. MAKINO, *Cytologia*, Tokyo, 13, 1943, p. 39.
(11) A. SCACCINI, *Biol. Latina*, 9, 1956, p. 169.
(12) J. F. LOPEZ-SAEZ et G. GIMENEZ-MARTIN, in GEERTS, *Genetics today* (*Proc. XI Intern. Congr. Genet.*, The Hague, 1, 1963, p. 137).
(13) T. NAKAHARA, *Jap. J. Anim. Rep.*, 2, 1956, p. 69.
(14) H. ONUMA et Y. NISHIKAWA, *Bull. Nat. Inst. Anim. Indust. Jap.*, 2, 1963, p. 277.
(15) Z. BIELAŃSKA-OSUCHOWSKA, *Méd. Vét. Varsovie*, 16, 1960, p. 658.
(16) H. BRANDSCH, *Kühn-Archiv*, 77, 1964, p. 323.
(17) S. MAKINO, *Pap. Coord. Comm. Res. Gen.*, 1, 1950, p. 1.
(18) O. N. EATON, *J. Vet. Res.*, 4, 1943, p. 333.
(19) J. DE GROUCHY, M. LAMY et M. ROUBIN, *Ann. Pédiat.*, 39, 1963, p. 188.
(20) J. DE GROUCHY, M. ROUBIN et E. PASSAGE, *Ann. Gén.* 7., 1964, p. 45.

(*Clinique de Génétique médicale de la Faculté de Médecine, Hôpital des Enfants-Malades, 149, rue de Sèvres, Paris, 15e* et *Station Centrale de Génétique animale, Centre National de Recherches Zootechniques, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE. — *Le DNA satellite « poly-d-AT » de Crabe.* Note (*) de MM. François Pochon, Jean Massoulié et Michael Michelson, présentée par M. Jean Roche.

La fraction « poly-*d*-AT » du DNA de Crabe comprend plusieurs espèces différentes. Ces molécules se présentent sous une forme I, native, et une forme II, obtenue après dissociation et reformation de la structure secondaire. Les propriétés macromoléculaires, mais non les propriétés locales permettent de distinguer les deux formes.

En 1961, Sueoka [1] découvrit deux fractions dans le DNA de Crabe analysé par sédimentation dans un gradient de densité de CsCl. La plus lourde, plus abondante, est un DNA normal. L'autre, au contraire, a des propriétés très particulières : elle contient presque exclusivement les bases adénine et thymine, et sa densité n'est pas sensiblement modifiée après un chauffage. De plus la séquence des bases, étudiée par copie enzymatique [2] ressemble à celle du poly-*d*-AT biosynthétique [3] dont les chaînes comportent alternativement et périodiquement adénine et thymine, et dont les propriétés physicochimiques sont bien connues [4]. Cependant le « poly-*d*-AT » naturel contient environ 3 % de bases guanine et cytosine [2].

Notre étude du « poly-*d*-AT » de *Cancer pagurus* a fait apparaître plusieurs différences entre les deux polymères.

Méthodes expérimentales. — Le DNA total de Crabe a été extrait des organes génitaux mâles de *Cancer pagurus* en juin 1964, par broyage en présence de sulfate de lauryle et précipitation à l'éthanol. Il a été fractionné sur une colonne de Mandell et Hershey [[1], [5]]. Plusieurs pics de DNA ont été obtenus dont une fraction « poly-*d*-AT », contenant encore environ 10 % de DNA normal. Une séparation totale du poly-*d*-AT a été possible après dénaturation thermique.

Ce « poly-*d*-AT » pur a été utilisé pour les analyses chimiques. Le dosage de la guanine a été fait par chromatographie sur papier (mélange éthanol-acétate d'ammonium I. M. 7/3) après dépurinisation [6]. L'alternance des motifs adénylique et thymidylique a été vérifiée : après dépurinisation et dialyse, le polymère est hydrolysé (H_2SO_4 0,1 M, 1 h à 100°) [7]; l'analyse chromatographique de l'hydrolysat révèle une tache principale de thymidine 3'.5'-diphosphate, mais pas d'oligomères thymidyliques.

Les courbes de fusion ont été enregistrées dans un spectrophotomètre Cary 14 [8]. Les titrations spectrophotométriques ont été faites en mesurant simultanément le pH (pH-mètre Radiometer) et la densité optique dans un spectrophotomètre Zeiss.

Résultats. — Le « poly-*d*-AT » de Crabe contient environ 1,5 % de guanine, et l'analyse n'a décélé aucune séquence de motifs pyrimidiques successifs.

Notre analyse confirme donc l'analogie entre ce polymère et le poly-*d*-AT biosynthétique alterné ([2]).

Cependant, l'étude des courbes de fusion a permis de révéler des différences entre les deux polymères. En premier lieu, la température de fusion, T_m, est supérieure pour le « poly-*d*-AT », et il en existe plusieurs espèces caractérisées par des T_m légèrement différents (*fig.* 1 : *a*, *b*; *c* et *d* ?).

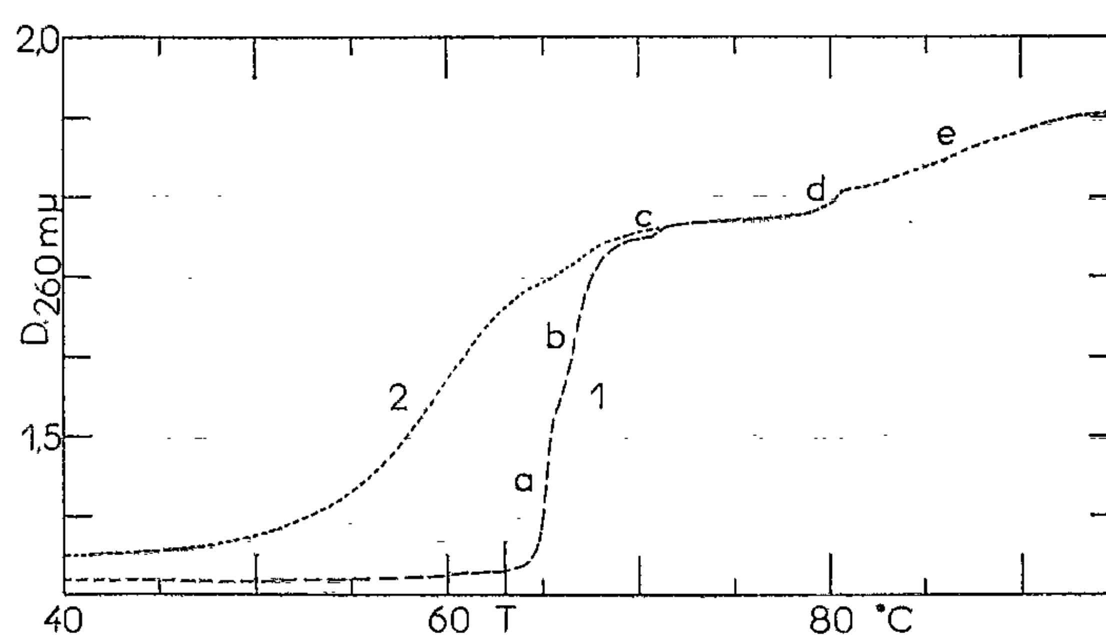


Fig. 1. — Courbes de fusion d'une fraction de DNA de Crabe enrichie en « poly-*d*-AT ». 1, première fusion, caractéristique de la forme I; 2, deuxième fusion; *a* et *b* correspondent à la fusion de deux espèces de « poly-*d*-AT », *c* et *d* à deux composants mineurs et *e* au DNA normal encore présent dans cette fraction. 0,15 M Na^+ (0,05 M cacodylate pH 7). Le T_m du poly-*d*-AT biosynthétique est indiqué par la lettre T ([1]), dans les mêmes conditions.

La chromatographie sur colonne permet d'obtenir des fractions plus ou moins riches en l'une ou l'autre de ces espèces. Il s'agit de molécules distinctes : la courbe de fusion ne consiste pas en différentes transitions d'une même sorte de molécules. Ces transitions se produisent dans un

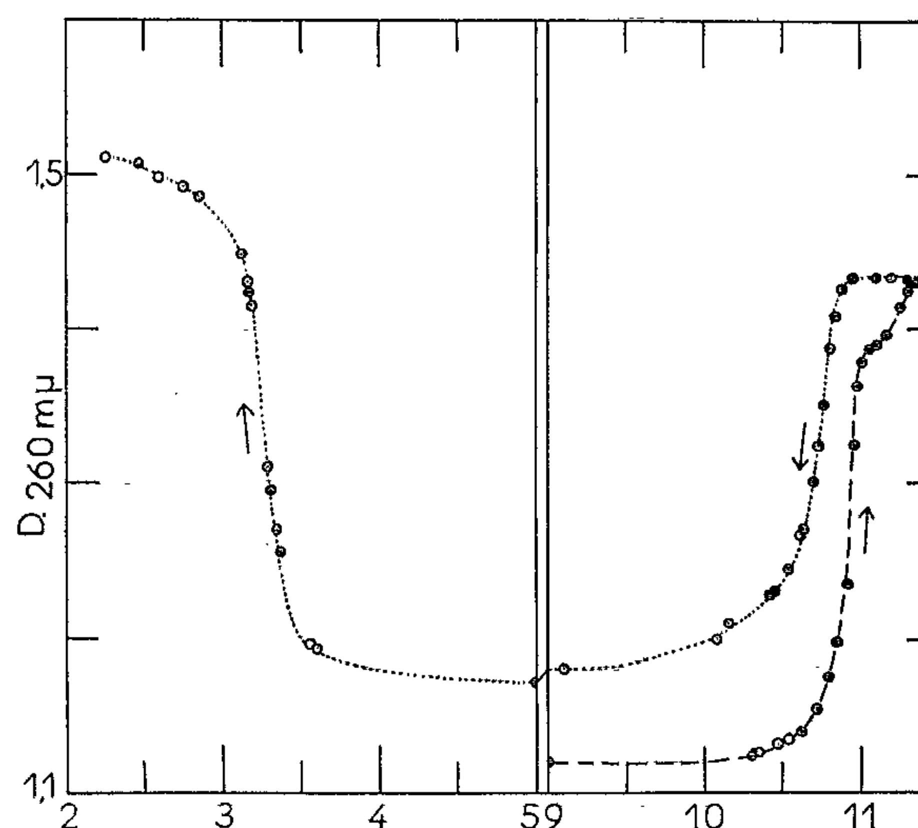


Fig. 2. — Titration de la même fraction à pH alcalin, le pK de la première titration (10,95) est celui de la forme I. Le pK de la titration de retour correspond à la forme II ainsi que la titration acide 0,2 M Na^+.

domaine très étroit de température, comme celle du poly-*d*-AT. La fusion de ce dernier polymère est entièrement réversible ([1]). Lorsqu'on refroidit le « poly-*d*-AT » la densité optique (à 260 mμ) reprend immédiatement une valeur très voisine de la valeur primitive [si l'on a pris soin de ne pas dénaturer le DNA contaminant notre préparation (*fig.* 1, *e*)]. On peut donc dire que la fusion est réversible d'après ce critère. Elle l'est aussi si l'on considère la densité du « poly-*d*-AT » dans un gradient de CsCl ([1]). Pourtant, une deuxième courbe de fusion présente un profil tout à fait différent du premier : T_m plus bas, profil beaucoup plus étalé.

Nous avons obtenu, après chauffage, une forme moléculaire II différente de la forme native I, bien que certaines de leurs propriétés soient très semblables.

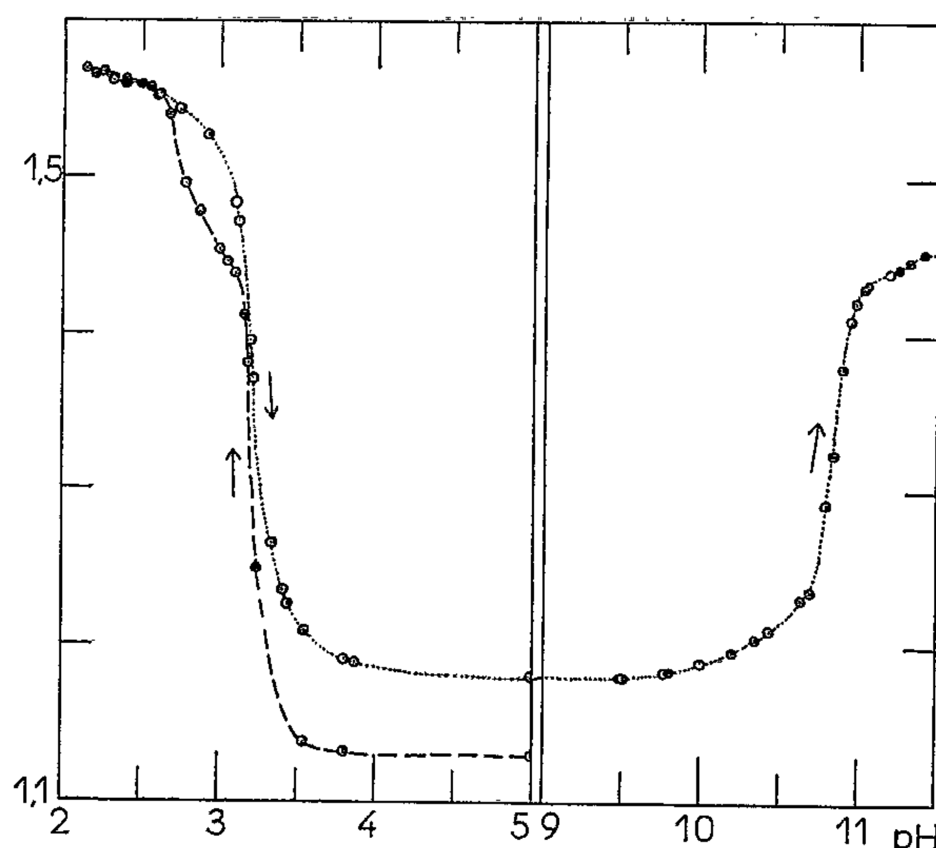


Fig. 3. — Titrations acide, puis alcaline du « poly-*d*-AT ». Le pK alcalin de la forme II est de 10,85, le pK apparent est légèrement plus bas (10,7) lorsque la solution est acidifiée à partir de pH 11,5. Le pK acide a la même valeur (3,2) pour les deux formes.

Il n'a pas été possible de retrouver la forme I après chauffage en refroidissant lentement et en maintenant une solution 12 h à 40°, même lorsque seule l'espèce de « poly-*d*-AT » qui se dissocie le plus bas avait été fondue : la différence entre les formes I et II ne résulte pas d'une interaction, après la fusion, entre les différentes espèces.

La dissociation des structures hélicoïdales par titration alcaline (*fig.* 2) ou acide (*fig.* 3) conduit aussi à distinguer les deux formes, bien que les différentes espèces n'apparaissent pas distinctes et que les valeurs des pK soient peu différentes. Après la première dissociation acide ou alcaline, on peut parcourir réversiblement des cycles de titration. Le DNA normal est dénaturé lors de la première titration, c'est pourquoi la densité optique ne revient pas à sa valeur primitive à pH neutre.

On peut classer les propriétés de ces polymères en deux groupes, suivant qu'elles différencient ou non les formes I et II. Les propriétés du deuxième

groupe, absorption ultraviolette, densité dans un gradient de CsCl, réflètent des phénomènes à courte échelle. (La densité dépendant de la fixation des ions Cs^+ est sensible à la structure secondaire locale et non à la forme de l'ensemble de la molécule.) L'autre groupe de propriétés, pK apparent, T_m profil de fusion et aussi diffusion de la lumière, traduit la structure générale de la molécule.

La nature des différences entre les formes I et II n'est pas encore claire. Malgré leur faible quantité il est possible que l'intervention des bases G et C suffise à les expliquer si ces bases occupent des positions clés : le T_m du poly-AT biosynthétique est élevé de presque 3° par la présence à une des extrémités des chaînes de séquence adénine-bromouracile en très faible quantité (5 %) ([8]).

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) N. Sueoka, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 31; N. Sueoka et Ts'ai-Ying Cheng, *J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 161.

([2]) M. N. Swartz, T. A. Trautner et A. Kornberg, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 1961.

([3]) I. R. Lehman, S. B. Zimmerman, J. Adler, M. J. Bessman, E. S. Simms et A. Kornberg, *P. N. A. S.*, 44, 1958, p. 1191; I. R. Lehman, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 81, 1959, p. 745; H. K. Schachman, J. Adler, C. M. Radding, I. R. Lehman et A. Kornberg, *J. B. C.*, 235, 1960, p. 3242.

([4]) R. B. Inman et R. L. Baldwin, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 172.

([5]) J. D. Mandell et A. D. Hershey, *Annal. Biochem.*, 1, 1960, p. 66.

([6]) C. Tamm, M. E. Hodes et E. Chargaff, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 49.

([7]) H. S. Shapiro et E. Chargaff, *B. B. A.*, 26, 1957, p. 608.

([8]) J. Massoulié, W. Guschlbauer, L. Klotz et J. Fresco, *Comptes rendus*, 260, 1964, p. 1285.

([9]) R. B. Inman et R. L. Baldwin, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 201.

(Institut de Biologie physicochimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Glutathion, glutathion-réductase, glucose-6-phosphate déshydrogénase dans le sang de la veine ombilicale et le sang veineux de femmes enceintes.* Note (*) de Mme **Elisabeth Swierczewski** et Mlle **Claude Gibelin**, transmise par M. Bernard Halpern.

Dans le sang de la veine ombilicale, la concentration en glutathion réduit, et l'activité des enzymes glutathion-réductase et glucose-6-phosphate déshydrogénase sont nettement plus élevées que dans le sang veineux des femmes enceintes. L'influence du taux élevé de glutathion sur l'affinité pour l'oxygène du sang fœtal est discutée.

Au cours d'un travail relatif à certaines substances du microenvironnement globulaire pouvant modifier l'affinité du sang fœtal (de la veine ombilicale) et du sang maternel pour l'oxygène, nous avons étudié particulièrement le glutathion réduit (G. S. H.).

En effet, comme l'a montré Riggs (7), le G. S. H. diminue l'affinité des solutions d'hémoglobine (Hb) adulte pour l'oxygène. L'influence du G. S. H. sur l'Hb pourrait s'exercer de diverses manières :

— en maintenant les groupements SH de l'Hb à l'état réduit. Il assure ainsi l'intégrité de la structure et des propriétés de la molécule (en particulier vis-à-vis de l'oxygène);

— en protégeant le Hb contre l'*oxydation* en méthémoglobine, par réduction directe [Mc Donald, Huisman (3)]. Pour ce faire, le taux de G. S. H. dans l'érythrocyte doit demeurer normal grâce à l'action de deux enzymes, la glutathion-réductase (GSSG-RED) et la glucose-6-phosphate deshydrogénase (G-6-PD).

Des concentrations en G S. H. différentes dans les érythrocytes des sangs maternel et fœtal, pourraient-elles expliquer en partie les différences d'affinité de ces sangs pour l'oxygène ?

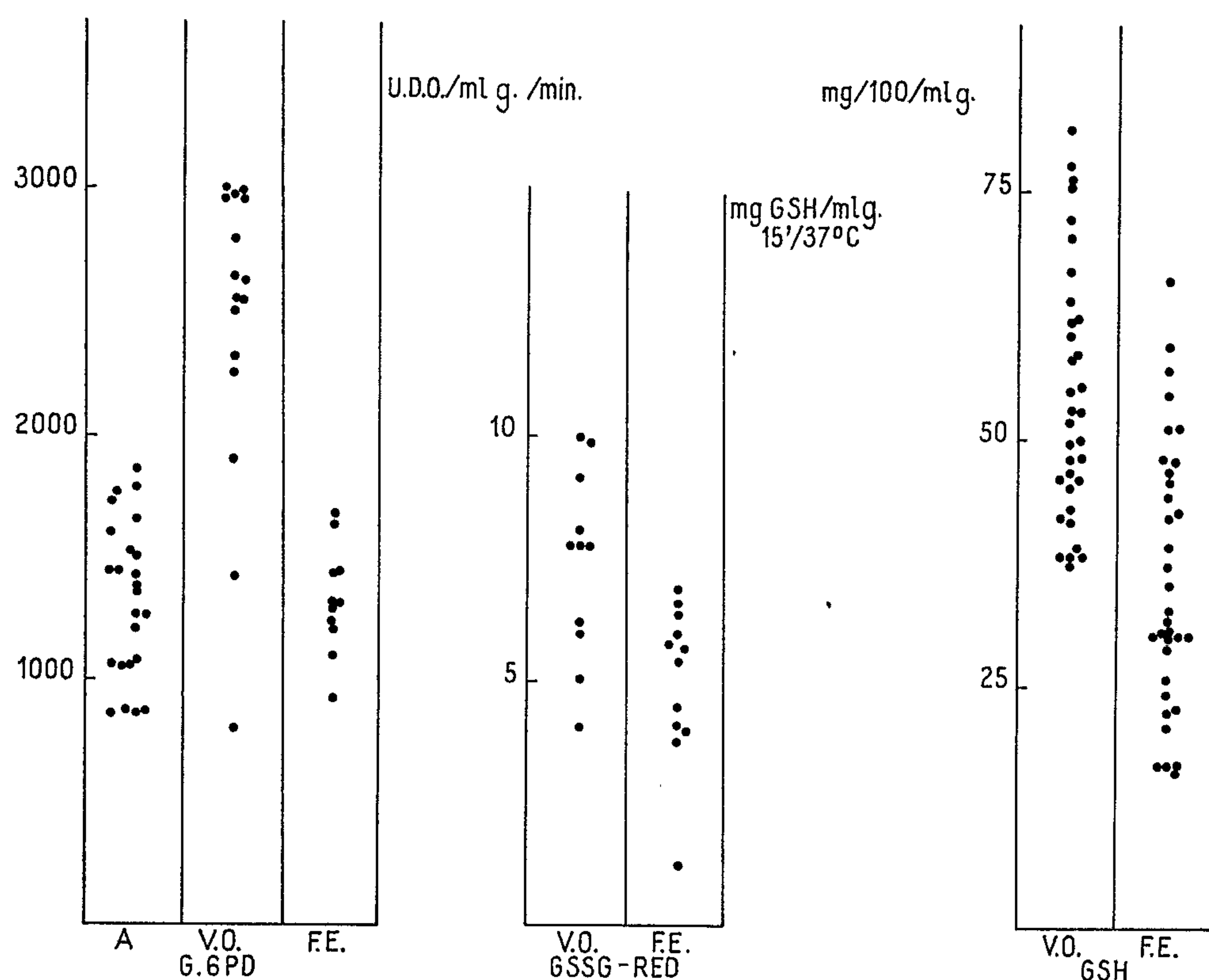
Nous avons essayé d'aborder ce problème en dosant d'abord le G. S. H., dans le sang de la veine ombilicale prélevé par ponction immédiatement après l'expulsion, chez des enfants à terme nés au cours d'accouchements normaux, et dans le sang veineux de femmes enceintes à divers âges de la gestation. Nous avons comparé ensuite dans les mêmes conditions les activités des enzymes GSSG-RED et G-6-PD.

Matériel et méthodes. — Nous avons dosé le G. S. H. par la méthode de Grunert et Phillips (4) modifiée par Beutler (2).

L'activité de la GSSG-RED a été mesurée sur des hémolysats de globules dialysés au préalable contre un volume important d'eau bidistillée. On exprime l'activité de l'enzyme en milligrammes de G. S. H. produits

par millilitre de globules, pendant 15 mn d'incubation à 37°C. Après l'incubation on a dosé le G. S. H. par la technique à l'alloxane d'après Kay et Murfitt ([5]).

L'addition au milieu d'incubation de G-6-PD est nécessaire, car elle élève d'une manière très significative l'activité de la GSSG-RED en particulier dans le sang de la veine ombilicale.



Nous avons utilisé la méthode de Szeinberg et coll. ([8]) pour mesurer l'activité de la glucose-6-phosphate déshydrogénase. On exprime cette activité en unités de densité optique (0,001 unité au spectrophotomètre Beckman) par minute par millilitre de globules rouges.

Résultats. — La teneur en G. S. H. du sang de la veine ombilicale est nettement supérieure à celle du sang veineux de femme enceinte.

Les activités de deux enzymes étudiées ici sont également plus élevées dans le sang de la veine ombilicale (tableau I). Les différences observées sont significatives, comme le montre le calcul statistique.

De plus, nous avons effectué quelques mesures sur le sang veineux d'adultes normaux, dans le cas de la glucose-6-phosphate déshydrogénase. Il n'existe aucune différence significative entre ces résultats et ceux obtenus chez les femmes enceintes.

Valeurs moyennes des activités enzymatiques ± déviation standard.

Enzymes.	Sang adultes.	Sang veineux femmes enceintes.	Différence.	Sang V.O.	Différence.
G-6-PD (U.D.O. par ml GR par mn)	1331 ± 316,2	1333 ± 217,7	2 (n.s.)	2484 ± 654	1151 ($P < 0,01$)
GSSG-RED (mg GSH par ml GR pour 15 mn et à 37°C)............	–	4,91 ± 1,57	–	7,44 ± 1,84	+ 2,53 ($P < 0,01$)
GLUTATHION (mg pour 100 ml GR)..........	–	35,86 ± 13,55	–	54,55 ± 13,44	18,69 ($P < 0,01$)

L'élévation du taux de G. S. H. dans les globules du sang fœtal est certainement liée à la nette augmentation de l'activité des enzymes glutathion-réductase et glucose-6-phosphate déshydrogénase.

Le G. S. H. semble jouer des rôles multiples dans le métabolisme de l'érythrocyte. Il a en particulier une influence sur l'équilibre Hb-O_2, comme le montrent les travaux cités plus haut. Une demande accrue de G. S. H. dans le globule rouge fœtal pourrait être en rapport avec la modification de son affinité pour l'oxygène.

(*) Séance du 15 février 1965.

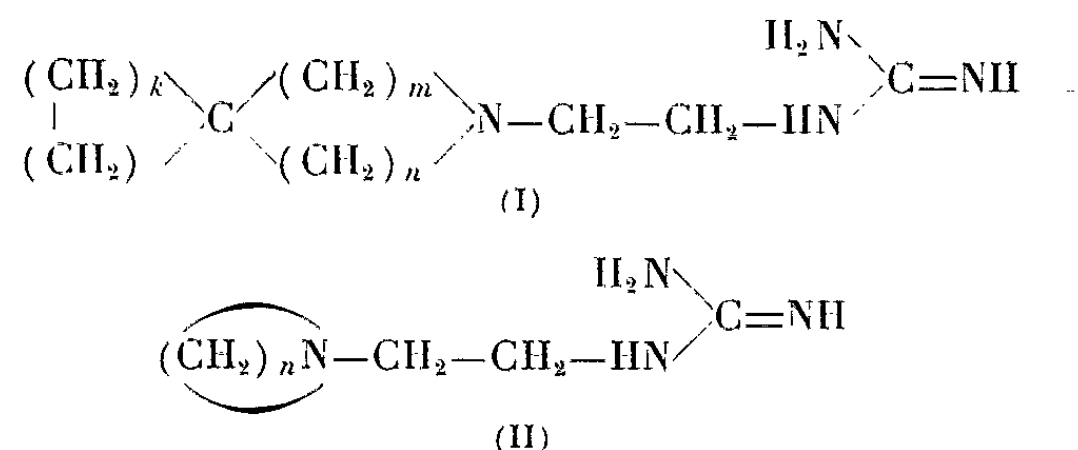
(1) D. W. Allen, J. Wyman Jr et C. A. Smith, *J. Biol. Chem.*, 203, 1953, p. 81-87.
(2) E. Beutler, *J. Lab. Clin. Med.*, 49, 1957, p. 84-95.
(3) C. Mc Donald et T. H. Huisman, *Clin. Chim. Acta*, 7, 1962, p. 555-559.
(4) R. R. Grunert et P. H. Phillips, *Arch. Biochem.*, 30, 1951, p. 217-225.
(5) W. W. Kay et K. S. Murfitt, *Biochem. J.*, 74, n° 1, 1960.
(6) A. Minkowski et E. Swierczewski, *The oxygen capacity of the human fetal blood, in oxygen supply to the human fetus*, Blackwell, Oxford, 1959, p. 237-253.
(7) A. F. Riggs, *J. gen. Physiol.*, 36, 1952, p. 1-16.
(8) A. Szeinberg, A. Adam et B. Ramot, *Biochem. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 65-73.
(9) A. Szeinberg et B. Ramot, *Glutathione metabolism in cord and newborn infant blood* (*Conference of enzymes in blood*, New York, Academy of Sciences, Sect. Biology, February 26-27, 1958).

(Centre de Recherches biologiques néonatales de l'Association Claude Bernard et de l'I.N.S.E.R.M., Hôpital Baudelocque, boulevard de Port-Royal, 13e.)

PHARMACOLOGIE. — *Rapports entre structure et activité dans la série des N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes.* Note (*) de MM. **René Giudicelli**, **Henry Najer** et Mme **Françoise Lefèvre**, présentée par M. Léon Binet.

La mobilisation des catécholamines et la potentialisation des effets presseurs de la *l*-noradrénaline provoquées par les N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes dépendent non seulement du nombre d'atomes de l'azaspirocycle, mais aussi de celui du cycle azoté.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons rapporté que cinq des N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes de formule générale (I) [([2]), ([3])] :



dont les numéros conventionnels sont soulignés dans le tableau I, provoquent, chez le Chat éveillé, le relâchement de la membrane nictitante et, chez le Chat et le Chien anesthésiés, d'autres effets caractéristiques de la guanéthidine (II, $n = 7$).

Nous basant sur les résultats d'essais qualitatifs, nous avons classé ces cinq substances par rapport à la guanéthidine, en fonction de leur activité, et nous avons observé que les constatations de E. Schlittler et coll. ([4]) en ce qui concerne les relations entre structure et action des N-β-guanidinoéthyl-azaalcanes (II), ne sont que partiellement transposables aux composés (I).

Afin d'évaluer ces derniers quantitativement et d'étudier l'influence de leur constitution sur leur activité, nous avons comparé la mobilisation des catécholamines (objectivée par l'élévation de la pression artérielle) et la potentialisation de l'hypertension noradrénalinique provoquées par les dérivés (I) et par la guanéthidine.

Ce travail nous a conduits à synthétiser le N-β-guanidinoéthyl-aza-5 spiro [2, 4] heptane (LD 3941) ([5]).

Matériel et méthode. — Nous avons utilisé des rats mâles ou femelles pesant 100 à 200 g, anesthésiés au pentobarbital (50 mg/kg, voie intra-péritonéale). Pour éliminer l'hypotension d'origine centrale provoquée par les composés (I) et la guanéthidine chez le Rat à centres nerveux intacts, nous avons préparé les animaux selon Shipley et Tilden ([6]) (rats « sans moelle »).

Les substances étudiées sont injectées par voie intraveineuse sous forme de sels (sulfates ou chlorhydrates) en solution dans le soluté isotonique de chlorure de sodium. Les doses indiquées sont exprimées en base. La *l*-noradrénaline est administrée par la même voie, à la dose de 0,05 μg en tout.

On enregistre la pression artérielle par cathétérisme de la carotide. On injecte la *l*-noradrénaline et, lorsque la pression artérielle a repris sa valeur initiale, on administre une dose variable de dérivé (I) ou de guanéthidine. Vingt minutes plus tard, on injecte à nouveau la *l*-noradrénaline.

On mesure les aires des hypertensions provoquées par les substances étudiées et par la *l*-noradrénaline.

Résultats. — L'activité des cinq composés (LD 3598, LD 3937, LD 3939, LD 3932 et LD 3933) est confirmée. A cette liste, il y a lieu d'ajouter le LD 3597 — qui, toutefois, ne provoque qu'à la dose de 16 mg/kg les effets obtenus avec 4 mg/kg de guanéthidine — et le LD 3941 qui ne figurait pas dans notre précédente étude.

A dose appropriée, ces sept substances élèvent la pression artérielle et potentialisent significativement l'hypertension noradrénalinique.

Les autres dérivés sont sans action notable sur la tension artérielle mais tous, sauf le LD 3934, potentialisent significativement les effets presseurs de la *l*-noradrénaline.

TABLEAU I.

Composés (entre parenthèses, nombre d'atomes de l'azacycle).	Coefficients des composés (I). k.	m.	n.	Doses (mg/kg).	Nombre d'animaux utilisés.	Hypertensions propres (1).	Hypertensions noradrénaliniques (2).
Guanéthidine (8)...	–	–	–	4	10	567 ± 68	217 ± 34 (***)
LD 3598 (8)........	1	2	2	4	10	874 ± 68 (***)	365 ± 60 (***)
LD 3941 (7)........	1	2	1	4	10	669 ± 74 N. S.	238 ± 14 (***)
LD 3937 (8)........	2	2	1	8	6	511 ± 96 N. S.	188 ± 12 (***)
LD 3939 (7)........	2	1	1	8	5	594 ± 63 N. S.	220 ± 31 (***)
LD 3932 (9)........	2	2	2	12	10	570 ± 81 N. S.	236 ± 23 (***)
LD 3933 (9)........	3	2	1	12	10	361 ± 81 (*)	180 ± 21 (***)
LD 3938 (8)........	3	1	1	8	4	≠ 0	189 ± 41 (*)
				16	5	≠ 0	216 ± 33 (***)
LD 3940 (9)........	4	1	1	16	5	≠ 0	137 ± 14 (**)
LD 3930 (11).......	4	2	2	16	5	≠ 0	126 ± 15 (*)
LD 3597 (10).......	3	2	2	16	4	457 ± 72 N. S.	196 ± 26 (***)
LD 3934 (10).......	4	2	1	16	5	0	98 ± 4 N. S.

N. S., différence non significative.
(*) $0,01 < p \leq 0,05$.
(**) $p \leq 0,01$.
(***) $p \leq 0,001$.
(1) Aires (mm^2) et signification par rapport à celle provoquée par la guanéthidine (4 mg/kg).
(2) Aires (mm^2) et signification par rapport à la valeur initiale (86 ± 6 mm^2).

Le tableau I indique les aires moyennes des hypertensions propres et noradrénaliniques enregistrées après administration de chacun des composés étudiés. Il mentionne, également, la signification des hypertensions propres par rapport à celle provoquée par la guanéthidine et la signification des hypertensions noradrénaliniques par rapport à celle obtenue avec la *l*-noradrénaline en début d'expérience (valeur moyenne : 86 ± 6 mm²).

Discussion et conclusions. — Le tableau II précise la signification des différences observées entre les hypertensions propres provoquées par des doses égales de substances actives, et mentionne les ratios du pouvoir hypertenseur des composés (I), la guanéthidine étant prise comme substance de référence.

TABLEAU II.

Composés comparés (mg/kg).		Hypertension propre.	Seconde hypertension noradrénalinique.	Ratio du pouvoir hypertenseur.
Guanéthidine :	4	$p = 0,001$	$0,05 > p > 0,02$	1
LD 3598 :	4			1,5
Guanéthidine :	4	$p = 0,30$	$0,90 > p > 0,50$	1
LD 3941 :	4			1
LD 3598 :	4	$p = 0,05$	$0,90 > p > 0,50$	1,5
LD 3941 :	4			1
LD 3937 :	8	$p > 0,50$	$0,50 > p > 0,30$	0,5
LD 3939 :	8			0,5
LD 3932 :	12	$p = 0,05$	$0,10 > p > 0,05$	0,3
LD 3933 :	12			0,2

Ces ratios permettent de classer les substances étudiées comme suit :

LD 3598 $\neq$ guanéthidine $\neq$ LD 3941 $>$ LD 3937
$\neq$ LD 3939 $>$ LD 3932 $>$ LD 3933 $>$ LD 3597.

Nos résultats confirment que les constatations de E. Schlittler et coll. ([4]), selon lesquelles l'azacycle des N-β-guanidinoéthyl-azaalcanes (II) les plus actifs renferment 8 atomes, ne peuvent être transposées intégralement aux composés (I). Bien que le LD 3598 (8 atomes) soit le plus actif, on constate que le LD 3932 et le LD 3933 (9 atomes) sont doués d'activité, alors que le LD 3938 (8 atomes) ne l'est pas; que le LD 3941 (7 atomes) est plus actif que le LD 3938 et le LD 3937 (8 atomes); que le LD 3939 (7 atomes) est au moins aussi actif que le LD 3937 (8 atomes).

Le nombre d'atomes de l'azaspirocycle exerce cependant une influence indéniable; dans la série considérée, sa valeur optimale est 7 ou 8 (tableau III).

TABLEAU III.

Nombre d'atomes du cycle azoté.	Ordre décroissant d'activité (entre parenthèses, nombre d'atomes de l'azaspirocycle).
4	LD 3939 (7) > LD 3938 (8) > LD 3940 (10)
5	LD 3941 (7) > LD 3937 (8) > LD 3933 (9) > LD 3934 (10)
6	LD 3598 (8) > LD 3932 (9) > LD 3597 (10) > LD 3930 (11)

Mais le nombre d'atomes du cycle azoté apparaît d'une importance au moins égale, puisque l'activité des composés (I) augmente avec lui lorsque le nombre d'atomes de l'azaspirocycle est constant (tableau IV).

TABLEAU IV.

Nombre d'atomes de l'azaspirocycle.	Ordre décroissant d'activité (entre parenthèses, nombre d'atomes du cycle azoté).
7..............	LD 3941 (5) > LD 3939 (4)
8..............	LD 3598 (6) > LD 3937 (5) > LD 3938 (4)
9..............	LD 3932 (6) > LD 3933 (5)

Nos résultats montrent que, dans la série étudiée, l'intensité de la mobilisation des catécholamines et de la potentialisation des effets presseurs de *l*-noradrénaline dépend de la réalisation d'une double condition : nombre total d'atomes de l'azaspirocycle voisin de 8 et nombre d'atomes du cycle azoté aussi grand que possible. Ceci implique que, dans la formule générale (I), k tend vers 1 et $(m+n)$ vers 4.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) R. GIUDICELLI, H. NAJER, M. SARRET et M. PROUTEAU, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1596.
(2) H. NAJER, R. GIUDICELLI et J. SETTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2572.
(3) H. NAJER, R. GIUDICELLI, J. SETTE et J. MENIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 204.
(4) E. SCHLITTLER, J. DRUEY et A. MARXER, *Progrès des Recherches pharmaceutiques*, Birkhaüser, Bâle, 4, 1962, p. 295.
(5) H. NAJER, R. GIUDICELLI et J. SETTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965 (à paraître).
(6) R. E. SHIPLEY et J. H. TILDEN, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 64, 1947, p. 453.

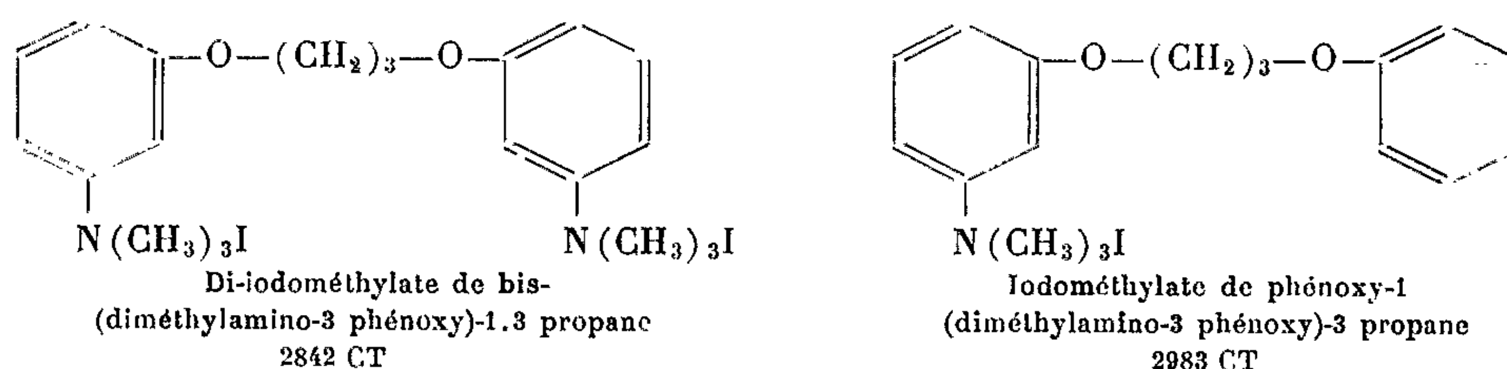
(*Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris, 21, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 6e.*)

PHARMACOLOGIE BIOCHIMIQUE. — *Protection exercée par des anticholinestérasiques à une ou deux fonctions ammonium quaternaire vis-à-vis du pouvoir inhibiteur de la prostigmine.* Note (*) de Mme **France Tazieff-Depierre**, M. **Georges Rapoport** et Mme **Léone Martin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons comparé les activités protectrices de deux substances différant seulement par la présence d'une ou deux fonctions ammonium quaternaire vis-à-vis de la cholinestérase et de l'acétylcholinestérase. Les résultats obtenus nous ont permis d'apporter des arguments en faveur de l'hypothèse émise par certains auteurs de la présence d'un ou deux sites anioniques suivant l'enzyme envisagée.

Nous avons montré récemment [1] que les ions Mg^{++} diminuaient la protection exercée par le 2842 CT vis-à-vis de l'action inhibitrice du D. F. P. [2] sur la cholinestérase alors que l'inhibition de l'acétylcholinestérase est pratiquement inchangée par leur addition.

Nous avons ensuite recherché l'action de ces ions sur la protection exercée par le 2842 CT vis-à-vis de la prostigmine [2]. D'autre part, nous avons étendu ce travail à un autre protecteur, le 2983 CT, dont la structure diffère du 2842 CT seulement par l'absence d'une des deux fonctions ammonium quaternaire.



Di-iodométhylate de bis-(diméthylamino-3 phénoxy)-1.3 propane
2842 CT

Iodométhylate de phénoxy-1 (diméthylamino-3 phénoxy)-3 propane
2983 CT

Nous avons choisi le 2983 CT parce que la suppression d'une fonction ammonium quaternaire entraîne une diminution très importante de l'activité antiacétylcholinestérasique sans modifier le pouvoir anticholinestérasique (*fig.* 1).

Les dosages ont été réalisés par titrimétrie dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment [1].

Les résultats obtenus sont résumés dans les figure suivantes :

On constate que :

Avec la cholinestérase, l'addition d'ions Mg^{++} diminue fortement l'effet inhibiteur de la prostigmine (*fig.* 2) et cette action est beaucoup plus importante que celle observée avec le 2842 CT, anticholinestérasique à deux fonctions ammonium quaternaire, dépourvu de fonction uréthane. Cette action est à peine visible avec le 2983 CT.

On remarque, d'autre part, que les effets protecteurs du 2983 CT et du 2842 CT sont identiques (*fig.* 2) et que les ions Mg^{++} diminuent leur effet protecteur dans les mêmes proportions. D'après la courbe de protection (A) on pourrait penser qu'il n'en est rien, puisque les résultats sont les mêmes avec ou sans addition de Mg^{++}; mais, comme l'inhibition obtenue avec la prostigmine est diminuée par l'addition de Mg^{++} (courbes B), le pourcentage de protection est donc moindre lorsque cet ion est ajouté.

Avec l'acétylcholinestérase, l'activité antiacétylcholinestérasique de la prostigmine n'est que faiblement diminuée (*fig.* 3) par les ions Mg^{++} et ceux-ci ne diminuent pas l'effet protecteur du 2842 CT (*fig.* 4).

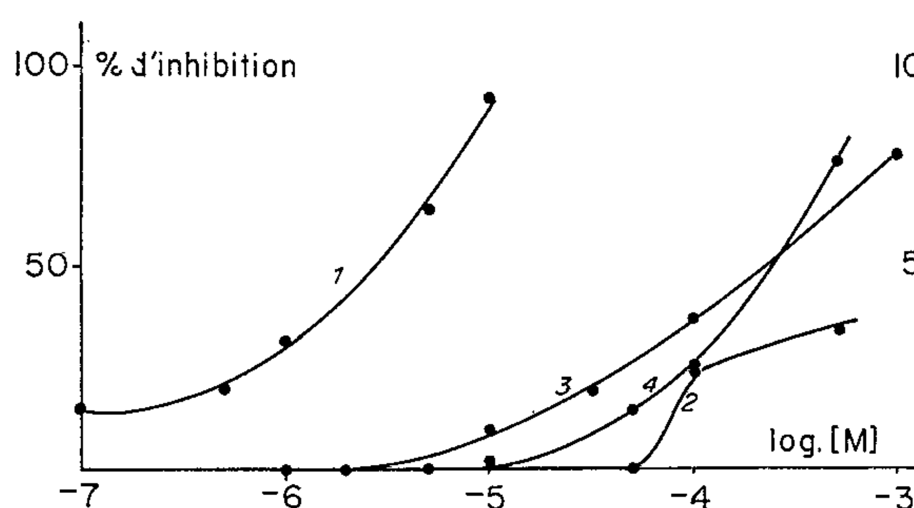


Fig. 1.

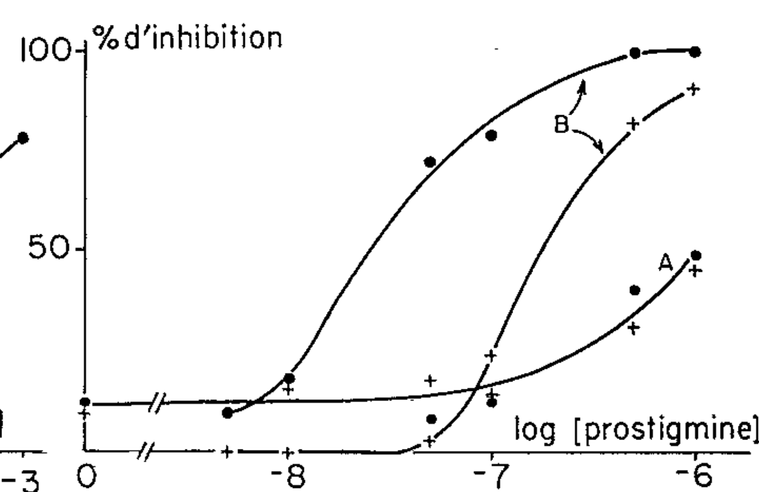


Fig. 2.

Fig. 1. — Action inhibitrice du 2842 CT et du 2983 CT vis-à-vis de l'acétylcholinestérase et de la cholinestérase.

Les globules rouges humains hémolysés (concentration terminale 1/15) ou le sérum (concentration terminale 1/20) sont mis en contact, soit avec le 2842 CT, soit avec le 2983 CT, pendant 15 mn à 24°C avant le dosage.

Substrats : pour l'acétylcholinestérase, bromure d'acétyl-β-méthylcholine (concentration terminale 6.10^{-2}M);
pour la cholinestérase, chlorure d'acétylcholine (concentration terminale 6.10^{-2}M).

Acétylcholinestérase.		Cholinestérase.	
Courbe 1..........	2842 CT	Courbe 3..........	2842 CT
» 2..........	2983 CT	» 4..........	2983 CT

Fig. 2. — Protection de la cholinestérase par le 2842 CT et par le 2983 CT vis-à-vis de l'inhibition exercée par la prostigmine en absence et en présence de Mg^{++}.

Le sérum humain (concentration terminale 1/20) est mis en contact, soit avec le 2842 CT (3.10^{-5}M); soit avec le 2983 CT (3.10^{-5}M) pendant 20 mn, puis avec la prostigmine pendant 60 mn à 24°C avant le dosage, en absence (●—●) et en présence (+—+) de Mg^{++} (4.10^{-2}M).

A, 2842 CT ou 2983 CT + prostigmine;

B, prostigmine sans protecteur.

Substrat : chlorure d'acétylcholine (concentration terminale 6.10^{-2}M).

Les résultats obtenus avec le 2983 CT sont tout à fait différents; d'une part de ceux trouvés avec la cholinestérase, d'autre part de ceux qu'on obtient avec le 2842 CT sur l'acétylcholinestérase : le 2983 CT n'a pratiquement pas d'action protectrice (*fig.* 4), alors que le 2842 CT ([3]) protège cette enzyme vis-à-vis de la prostigmine (*fig.* 4).

Ces expériences montrent principalement que :

Pour la cholinestérase, la seconde fonction ammonium quaternaire du 2842 CT n'est pas indispensable, aussi bien pour l'activité anticholinestérasique (*fig.* 1) que pour l'action protectrice, puisque les courbes d'activité sont les mêmes (*fig.* 2) avec le 2983 CT (une fonction ammonium quaternaire) et avec le 2842 CT.

Pour l'acétylcholinestérase, la seconde fonction ammonium quaternaire du 2842 CT est essentielle, aussi bien pour l'activité antiacétylcholinestérasique (*fig.* 1) que pour l'activité protectrice (*fig.* 4). L'action protectrice du 2842 CT apparaît d'une façon démonstrative et s'oppose à celle du 2983 CT, pratiquement inactif (*fig.* 4).

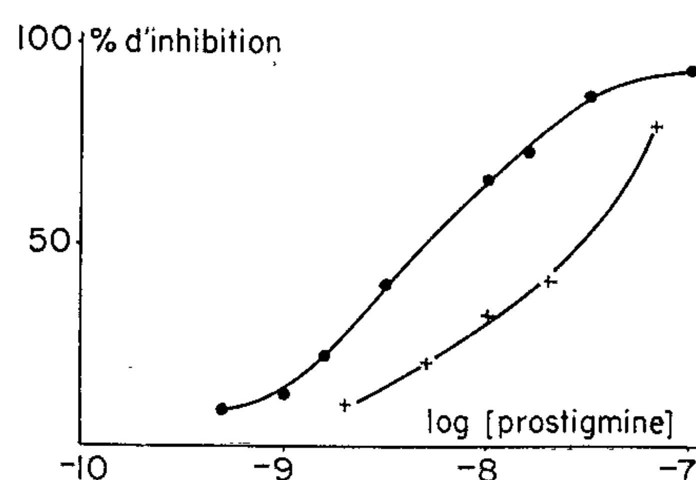


Fig. 3.

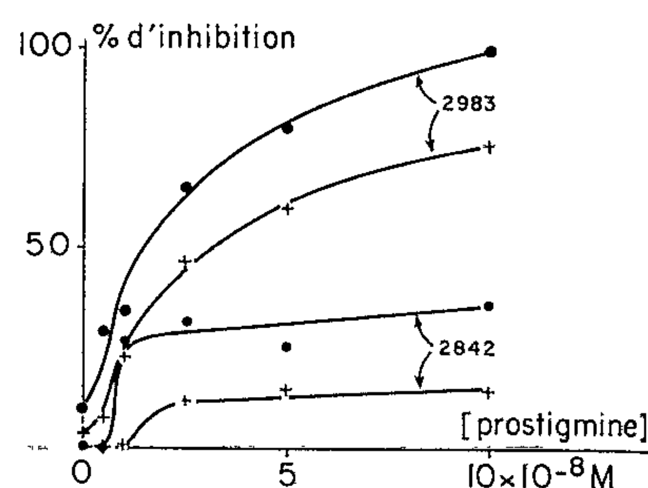


Fig. 4.

Fig. 3. — Action inhibitrice de la prostigmine vis-à-vis de l'acétylcholinestérase. Les globules rouges humains hémolysés (concentration terminale 1/15) sont mis en contact avec la prostigmine pendant 30 mn à 24°C avant le dosage, en absence (●—●) et en présence (+—+) de Mg^{++} (4.10^{-2} M).

Substrat : bromure d'acétyl-β-méthylcholine (concentration terminale 6.10^{-2} M).

Fig. 4. — Protection de l'acétylcholinestérase par le 2842 CT et par le 2983 CT vis-à-vis de l'inhibition exercée par la prostigmine en absence et en présence de Mg^{++}. Les globules rouges humains hémolysés (concentration terminale 1/15) sont mis en contact, soit avec le 2842 CT (5.10^{-7} M), soit avec le 2983 CT (3.10^{-6} M) pendant 15 mn, puis avec la prostigmine pendant 60 mn à 24°C avant le dosage, en absence (●—●) et en présence (+—+) de Mg^{++} (4.10^{-2} M).

Substrat : bromure d'acétyl-β-méthylcholine (concentration terminale 6.10^{-2} M).

Cette supériorité des corps à double fonction ammonium quaternaire est déjà connue pour les antiacétylcholinestérasiques [4] et a été également mise en évidence pour les réactivateurs [5] des enzymes inhibées par les organophosphorés. Il a été démontré, cependant, que les fonctions ammonium quaternaire interviennent seulement dans la fixation de ces agents sur l'enzyme et que la réactivation est due aux groupements oximes de ces composés (aldoximes de sels de pyridinium).

Nous avons voulu vérifier nos résultats en utilisant la concentration de 3.10^{-3} M d'acétyl-β-méthylcholine, pour éviter l'inhibition due à l'excès de substrat. Nous avons constaté que les protecteurs n'étaient plus efficaces. Pour l'acétylcholinestérase, la concentration du substrat intervient donc dans l'activité protectrice du 2842 CT et du 2983 CT.

De ces observations, nous pensons pouvoir tirer les conclusions suivantes :

Nous avons remarqué que les ions Mg^{++} interfèrent, non seulement avec l'action propre du 2842 CT, mais aussi avec celle de la prostigmine, inhibiteur à fonction ammonium quaternaire qui contient, en plus, un groupement uréthane. Cette action est surtout marquée dans le cas de la cholinestérase où les ions Mg^{++} entravent l'action protectrice du 2842 CT. On peut donc penser que ces effets sont liés et que ces ions agissent principalement en empêchant l'accès au(x) site(s) de fixation anionique(s) des composés à fonction ammonium quaternaire.

L'existence de deux sites actifs anioniques dans l'acétylcholinestérase, avancée par certains auteurs (6), semble confirmée par nos expériences où nous observons l'inactivité du 2983 CT (une fonction ammonium quaternaire) en opposition avec la forte activité du 2842 CT (deux fonctions ammonium quaternaire).

Le fait que l'action protectrice du 2983 CT est aussi élevée que celle du 2842 CT sur la cholinestérase, confirmerait l'hypothèse proposée par les mêmes auteurs que le site actif de celle-ci ne contient qu'un seul groupement anionique.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) F. Tazieff-Depierre, G. Rapoport et L. Martin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 730.

(2) Formules : D. F. P., diisopropylfluorophosphate; Prostigmine, diméthylcarbamate (de méthylsulfate) de 3-hydroxyphényltriméthylammonium.

(3) F. Tazieff-Depierre et L. Martin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 183.

(4) J. P. Long, *Cholinesterases and anticholinesterase agents*, Springer Berlin, Sub-editor G. B. Koelle, 1963, p. 375.

(5) F. Hobbiger, M. Pitman et P. W. Sadler, *Biochem. J.*, 75, 1960, p. 363.

(6) F. Bergmann et R. Segal, *Biochem. J.*, 58, 1954, p. 692.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie thérapeutique,*
Laboratoire de Pharmacologie,
28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.)

VIROLOGIE. — *A propos d'un virus isolé d'une radioleucose murine.* Note (*) de Mme **Jacqueline Mouriquand**, MM. **Claude Mouriquand**, **Jean Darnault** et Mme **Marie-Noëlle Grivet** (1), présentée par M. Pierre Lépine.

Un virus a été isolé d'une radioleucose PS. Apparemment différent des virus spontanés connus de la Souris, il est cytopathogène sur fibroblastes d'embryon de souris, cellules HeLa et rein de singe, il est résistant à l'éther, sensible à la chaleur. Il est l'agent d'une nécrose hépatique et d'une déplétion lymphoïde, accompagnée parfois d'une réaction réticuloplasmoblastique splénique et ganglionnaire. Des tumeurs malignes ont été observées chez les survivants.

Un virus (ici dénommé R 10) a été isolé à partir d'une radioleucose chez une femelle vierge PS. Celle-ci avait été irradiée à l'âge d'un mois et demi à raison de quatre fois 100 r et était porteuse à l'âge de 3 mois et demi d'une leucémie généralisée.

L'extrait acellulaire des organes leucémiques de la Souris a été inoculé sur fibroblastes et cellules de rein de souriceaux. Par passages successifs, un effet cytopathogène est observé entre le 4e et le 8e jour avec destruction complète de la nappe cellulaire. Les cellules sont porteuses d'inclusions intracytoplasmiques de DNA en flaques arrondies ou allongées, multiples ou uniques, non cerclées par un halo. Le noyau est souvent modifié, bi- ou trilobé, avec margination chromatinienne.

Sur cellules de rein de singe, l'inclusion intracytoplasmique est unique, apparaissant au 4e jour et souvent traversée par une masse allongée, incolore, d'aspect cristallin.

Sur cellules He La, de grands syncytia apparaissent au 8e jour, avec noyaux disposés en couronne périphérique et lacis d'inclusions de DNA au centre de la cellule. La chromatine est marginée. Les mêmes modifications s'observent sur les cellules isolées.

Le virus est détruit par la chaleur, 1 h à 56°C. Il n'est pas altéré par un stockage à — 20°C. Résistant à l'éther, il n'hémagglutine pas les hématies humaines ni celles de cobaye et de coq.

Les milieux de culture des différents passages, injectés par voie intrapéritonéale au Souriceau nouveau-né de souches diverses (Swiss, C 57/Bl, Balb/C, C 3 H/Fe et PS) entrainent une mortalité à 100 %. L'inoculation des petits jusqu'à l'âge de 3 semaines est suivie d'une mortalité à 83 %. Chez l'adulte, la mortalité est de 48 %. La mort survient 8 jours à un mois après l'injection, sans ulcérations cutanées, ni autre symptôme qu'une prostration. Le foie parfois d'aspect normal, est le plus souvent piqueté ou frangé de blanc ou décoloré dans son ensemble. La rate est, soit très atrophique, soit hypertrophiée. Le thymus est plus petit que la normale. Des ganglions hypertrophiés accompagnent souvent le

processus. Un épanchement pleural et péritonéal incolore ou puriforme a pu être observé.

Histologiquement, on observe au niveau du foie, soit des foyers de nécrose sans infiltration monocytaire, soit une dégénérescence massive des hépatocytes dont le cytoplasme devient très éosinophile et le noyau pycnotique, soit enfin une dégénérescence vacuolaire du cytoplasme. La rate est le siège de foyers de nécrose plus ou moins diffus. Les territoires lymphoïdes persistants sont remplacés par une réaction réticuloplasmoblastique importante, suspecte dans certains cas. Le thymus est atteint d'une nécrose qui peut être massive mais n'est pas constante. Les ganglions présentent une déplétion lymphoïde, certains d'entre eux sont aussi le siège d'une réaction réticuloplasmoblastique atypique.

Certains survivants de cette première vague de mortalité présentent actuellement des tumeurs malignes (12 leucémies et 10 tumeurs mammaires). La diminution du temps de latence de l'apparition de ces néoplasmes en fonction des passages en culture est soulignée par le tableau I.

TABLEAU I.

Tableau comparatif de l'oncogenèse induite par l'extrait acellulaire initial et les milieux de culture des passages suivants.

	Nombre de souris injectées.	Tumeurs malignes.	%.	Age moyen (mois).
Extrait acellulaire initial	31	8	25	18,6
Milieux de culture du 1er passage	19	5	26	15
Milieux de culture des passages suivants	75	17	22,6	7,4

Ceci semble traduire la multiplication d'un agent cancérigène au cours des cultures : il y a eu une vingtaine de passages depuis l'extrait acellulaire initial.

L'administration des milieux de culture par voie buccale à 13 souris Balb/C, âgées d'un mois, a été suivie de l'apparition un mois et demi plus tard d'une atteinte splénoganglionnaire réticuloplasmoblastique très suspecte de malignité chez quatre d'entre eux et d'une leucémie généralisée à cellules souches 2 mois après chez un cinquième.

Les virus latents de la Souris révélés par différentes circonstances expérimentales sont nombreux. C'est avec l'ectromélie et les virus de l'hépatite murine que R 10 doit être confronté. Les tableaux II et III permettent d'établir les différences et les analogies entre ces deux groupes de virus et celui présenté ici. Ajoutons qu'il n'a pas été neutralisé par immunsérum de l'hépatite murine de Gledhill. Enfin, injecté à des Swiss ayant subi une vaccination jennerienne, aucune modification du comportement du virus n'a été observée.

TABLEAU II.

Tableau comparatif des virus de l'hépatite murine et de R 10.

Mortalité des Souris injectées.	Effet cytopathogène. HeLa.	Rein de singe.	Fibroblastes.	Lésions anatomiques.	Destruction par chaleur.	par éther.	Spécificité d'hôte.
Souche : Gledhill [(3), (8)].							
o sauf si potentialisé par *Escherichia coocoïde*	o	–	–	Nécrose hépatique	+	+	+
Souche : Nelson [(6), (7)].							
Nouveau-né : 99 % 2 mois : 53 %	–	–	Cellules géantes; inclusions éosinophiles; pousse secondaire	Nécrose hépatique	+		+
Souche : Manaker (5).							
2 semaines : 65 % 6 semaines : 18 % 8 semaines : o %	o	o	Syncytia sur FL, pousse secondaire	Nécrose hépatique, cellules géantes (rate)	+	o	
Souche : Magrassi [(1), (4)].							
–	–	Syncytia vacuolaires; destruction en 5 jours	–	Hépatite proliférative et dégénérative, Splénomégalie modérée. Ascite	+		
Souche : R 10.							
Nouveau-né : 100 % 3 semaines : 83 % 2 mois : 48 %	Syncytia et cellules isolées avec inclusions	Inclusion intra-cytoplasmique au 4e jour	Inclusions intra-cytoplasmiques. Pas de pousse secondaire	Nécrose hépatique, déplétion lymphoïde (rate, thymus, ganglions). Réaction réticulaire compensatrice	+	o	o

Les quelques résultats de tumeurs observées chez les animaux injectés laissent penser que les milieux de culture de R 10 véhiculent un agent oncogène qui se trouve du fait des conditions de notre expérience en association probablement fortuite avec le virus cytopathogène agent de la nécrose hépatique et de la déplétion lymphoïde observée chez les animaux injectés.

TABLEAU III.

Comparaison des virus ectromélique et R 10.

	Ectromélie.	R 10.
Ulcérations cutanées, conjonctivite	+	o
Production de la maladie par inoculation sous-cutanée palmaire	+	o
Présence de corps d'inclusions dans les cellules épidermiques, hépatiques, pancréatiques	+	o
Action de l'éther	o	o
DNA, multiplication intracytoplasmique	+	+
Cellules géantes sur cellules HeLa avec inclusions intracytoplasmiques éosinophiles, entourées par un halo dès le 2e jour (2). Destruction de la nappe en 6 à 8 jours	+	o

(*) Séance du 8 février 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles Jacqueline Vinay et Josette Cochet.

(2) P. ALTUCCI, A. R. BIANCO, G. A. BUONANNO, G. LORENZUTTI, G. MAZZACCA et U. SAPIO, *Boll. Soc. ital. Sper.*, 36, 1960, p. 652.

(3) G. BARSKI et F. CORNEFERT, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1960, p. 111.

(4) A. W. GLEDHILL et C. H. ANDREWES, *Brit. J. exp. Path.*, 32, 1951, p. 559.

(5) F. MAGRASSI, P. ALTUCCI, G. A. BUONANNO, G. LORENZUTTI, U. SAPIO et G. MARGHERITA, *Boll. Soc. ital. Sper.*, 36, 1960, p. 25.

(6) R. A. MANAKER, C. V. PICZAK, A. A. MILLER et M. F. STANTON, *J. nat. Cancer Inst.*, 27, 1961, p. 29.

(7) J. W. MOSLEY et J. F. ENDERS, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 108, 1961, p. 524.

(8) J. B. NELSON, *J. exp. Med.*, 102, 1955, p. 581.

(9) T. J. STARR et M. POLLARD, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 100, 1959, p. 97.

(*Laboratoire de Biologie Cellulaire du Centre d'Études Nucléaires,*
et *Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine,*
Chemins des Martyrs, Grenoble, Isère.)

IMMUNOLOGIE. — *Augmentation du taux des anticorps consécutivement à une forte irradiation locale.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'administration d'une forte dose de rayons X sur l'un des membres d'un lapin, à un moment situé entre les deux premières injections d'un antigène, entraîne une augmentation importante du taux des anticorps.

Il a été signalé dans une Note précédente [1] que le lapin, préparé par une série d'injections d'ovalbumine, présente une augmentation considérable du taux de ses anticorps s'il reçoit, sur l'ensemble de l'organisme, une dose très faible de rayons X (40 à 50 r). Cette irradiation doit intervenir après la première injection de l'antigène, c'est-à-dire à un moment où il existe déjà dans le tissu lymphoïde une ébauche de l'anticorps. La radiolyse de ce tissu entraîne alors la libération des constituants de cet anticorps en voie de formation. Il suffit, par conséquent, de choisir convenablement le moment de cette irradiation et celui de la seconde injection de l'antigène pour faire apparaître simultanément, dans la circulation, l'antigène et les constituants spécifiques de son anticorps. L'expérience montre qu'il en résulte une stimulation remarquable du système responsable de la formation des anticorps.

Puisqu'il s'agit d'une irradiation *in toto*, la radiosensibilité très élevée du tissu lymphoïde exige que la dose de rayons X reste faible, sous peine d'entraîner, par la destruction de ce tissu, la disparition des anticorps. Ce risque peut être supprimé, tout en observant une augmentation comparable du taux des anticorps, quand on remplace l'irradiation précédente — *faible mais générale* — par une irradiation *forte, mais localisée.*

1. Quatre lapins sont préparés, pendant 12 jours, par quatre injections intraveineuses d'une solution d'ovalbumine à 6 ‰ (2 ml les 1er et 6e jours, 1 ml les 9e et 12e jours). Le sérum, prélevé après un repos de 8 jours, présente, par addition d'ovalbumine, une légère floculation et, pour l'épreuve de viscosité, une augmentation comprise entre 10 et 30 %. En même temps, quatre autres lapins reçoivent les mêmes injections de l'antigène mais subissent, en outre, le 4e jour, l'administration de 100 r sur l'un des membres antérieurs. Cette irradiation entraîne une augmentation considérable du taux des anticorps : la floculation devient massive et le test de viscosité atteint une valeur comprise entre 35 et 103 %, ce qui représente une augmentation moyenne de 245 % par rapport aux témoins. Quant à la dose de cette irradiation locale, elle peut être comprise entre 100 et 400 r. Par conséquent, une *forte irradiation locale* entraîne, ici, pour la formation des anticorps, une augmentation comparable à celle qui a été constatée après une *faible irradiation générale.*

2. Les rayons X sont donc capables d'augmenter le taux des anticorps par deux modes très différents, selon que l'irradiation intéresse la totalité ou une fraction seulement de l'organisme. Mais le processus reste le même dans les deux cas :

a. La succession des opérations reste aussi rigoureuse pour cette irradiation locale : les rayons X doivent agir après la première injection de l'antigène et avant la seconde. De cette façon, la circulation devient capable de stimuler le tissu lymphoïde — c'est-à-dire le système responsable de la formation des anticorps — par un afflux qui contient simultanément l'antigène et les produits de la radiolyse composés par les constituants de l'anticorps en voie de formation. Si l'irradiation intervient à un autre moment — par exemple avant la première injection ou après la deuxième —, on ne constate aucune modification du taux des anticorps.

b. Pour expliquer comment cette irradiation d'une patte peut libérer les produits de lyse spécifiques de l'anticorps, il suffit de rappeler une expérience de Sedallian, Jourdain et Clavel [2] : après la greffe, à un lapin neuf, d'une patte provenant d'un animal immunisé, ces tissus greffés continuent d'élaborer des anticorps qui se retrouvent dans la circulation de l'animal neuf. Il en résulte que les produits de la radiolyse contiennent des constituants spécifiques de l'anticorps aussi bien quand l'irradiation reste localisée sur un membre que lorsqu'elle intéresse l'ensemble de l'organisme.

En résumé, le taux des anticorps augmente quand le système responsable de leur synthèse reçoit un afflux simultané de l'antigène et des produits de la radiolyse de l'anticorps. L'expérience montre que cette condition est réalisée soit par une faible irradiation générale de l'organisme, soit comme ci-dessus, par une forte irradiation localisée dans l'un des membres. Dans ce dernier cas, l'ensemble du tissu lymphoïde ne subit aucune lésion.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4411.

(2) P. Sédaillan, F. Jourdain et Mme Ch. Clavel, *Bull. Acad. Nat. Med.*, 120, 1938, p. 307.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie physique.*)

PHYSIQUE MÉDICALE. — *Une nouvelle méthode de présentation des documents scintigraphiques.* Note (*) de MM. **André Gandy** et **Guy Lemarquand**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les informations recueillies au cours de l'examen scintigraphique sont enregistrées dans une « mémoire » à tores magnétiques et restituées sous forme d'image sur l'écran d'un oscillographe cathodique. En jouant sur la luminosité et le contraste, on interprète plus facilement le document obtenu que ceux qui sont fournis par d'autres méthodes de présentation.

Il est maintenant généralement reconnu que l'interprétation des documents scintigraphiques ne pourra être valablement améliorée que par l'emploi de nouvelles méthodes d'enregistrement et de présentation des résultats ([1]).

La méthode classique, qui consiste à enregistrer chaque impulsion délivrée par le compteur sous forme d'un trait sur une feuille de papier présente deux inconvénients majeurs : le premier est qu'on arrive très rapidement à un phénomène de saturation lorsque le taux de comptage augmente; le second est que, même en l'absence de saturation, les faibles contrastes sont très difficilement perceptibles. La raison principale de cette difficulté étant la nature statistique de l'information enregistrée.

Il semble qu'une méthode de présentation des résultats donnant directement la valeur moyenne du taux de comptage observé sur un élément de la surface de l'image permettrait une appréciation plus aisée des faibles contrastes car l'effet statistique serait considérablement atténué.

C'est afin de vérifier cette hypothèse que nous avons entrepris l'étude d'un dispositif destiné à présenter les résultats d'un examen scintigraphique sous forme de plages lumineuses dont la luminance est fonction du nombre total d'impulsions enregistrées au-dessus de la région correspondante.

Pour cela, nous avons découpé la surface explorée par le détecteur du scintigraphe en zones carrées juxtaposées ayant chacune pour côté l'interligne de l'exploration (5 mm pour notre appareil). A chaque zone nous avons fait correspondre un canal d'un sélecteur 400 canaux dans la « mémoire » duquel nous avons stocké les informations. Celles-ci ont été restituées sur l'écran d'un oscilloscope à l'aide d'un dispositif électronique simple, sous forme d'une mosaïque de 400 petits carrés dont la luminance dépend du contenu du canal correspondant. La capacité du sélecteur et les dimensions des zones choisies ont limité la région explorée à un carré de 10×10 cm, ce qui est suffisant pour la plupart des examens de la glande thyroïde. C'est donc sur de tels examens qu'ont porté nos essais.

Bien que les techniques mises en jeu pour essayer le procédé aient été extrêmement simples, les premiers résultats ont été d'une surprenante

qualité, ainsi qu'on peut en juger sur la figure 1 qui montre en (*a*) le document obtenu par la méthode d'enregistrement classique et en (*b*) celui obtenu au cours du même examen par la nouvelle méthode. Dans le cas présent, l'activité s'est concentrée dans trois régions distinctes de

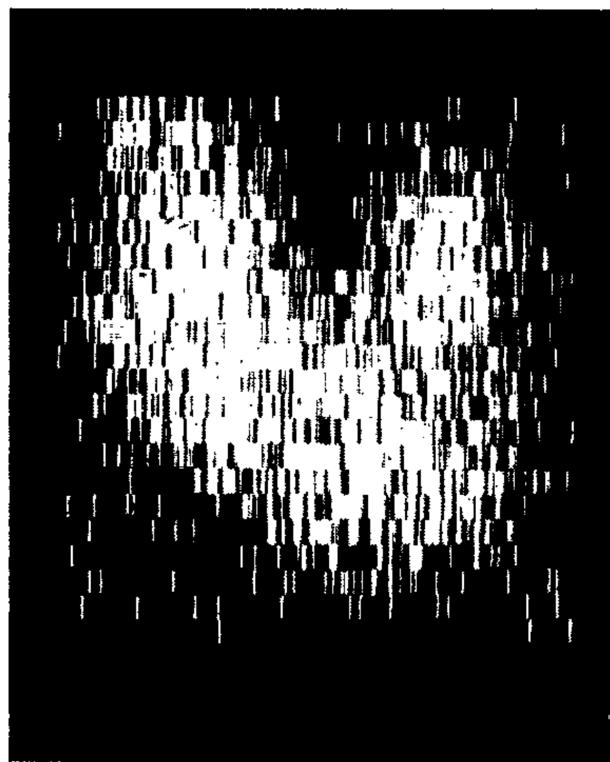


Fig. 1 *a*.

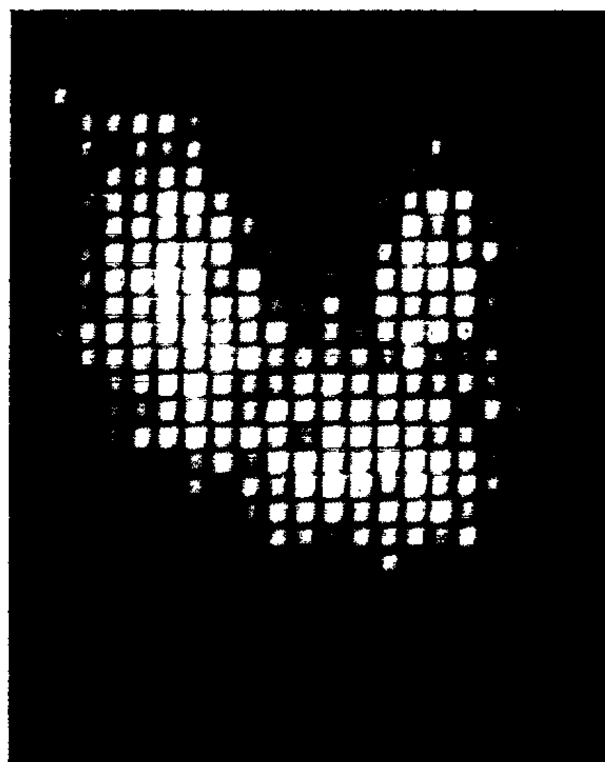


Fig. 1 *b*.

la glande. Cette répartition se devine difficilement sur l'enregistrement conventionnel; elle devient plus nette sur la présentation oscillographique. En outre, la grande souplesse de cette dernière permet de modifier à volonté le contraste entre deux zones et d'effectuer ce réglage d'une façon

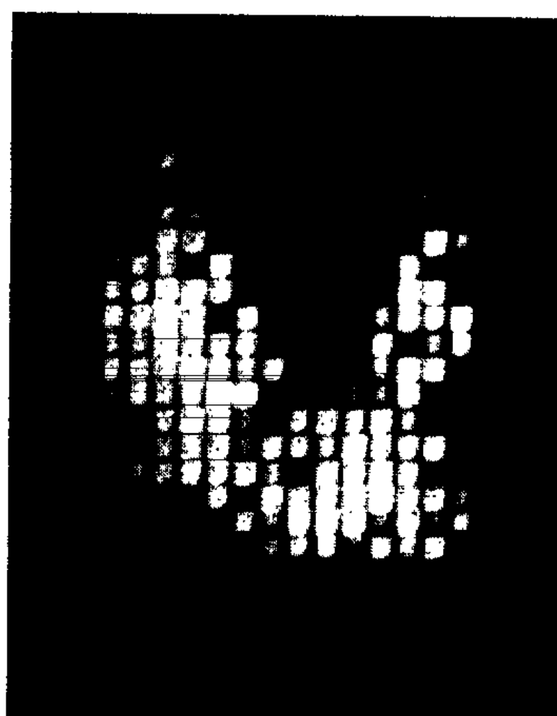


Fig. 2.

continue si bien qu'on peut obtenir instantanément une image très contrastée permettant par exemple d'éliminer le mouvement propre du détecteur (*fig.* 2) ou de ne faire apparaître que les régions correspondant à une activité supérieure à un seuil déterminé (*fig.* 3).

Il est à noter que ces résultats sont obtenus également par divers procédés dits de « scintigraphie à grand contraste » mais que ceux-ci risquent de créer des artefacts conduisant à une fausse interprétation des documents alors que la nouvelle méthode, grâce à la possibilité de

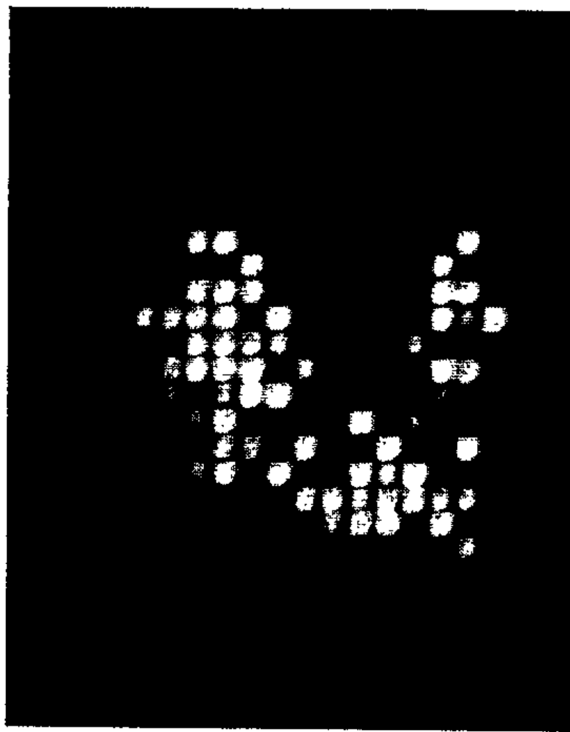


Fig. 3.

réglage continu, permet d'éviter de telles erreurs. A ce point de vue, elle est comparable à la photoscintigraphie ([2]) connue depuis de nombreuses années, mais elle présente sur cette dernière l'avantage de stocker les données sous une forme numérique exploitable par des procédés modernes

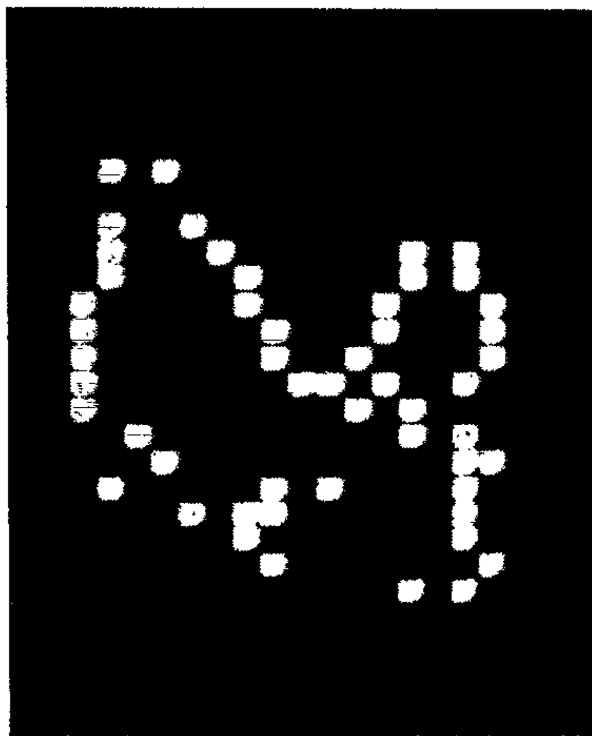


Fig. 4.

de traitement de l'information, ce qui permet d'envisager de nombreuses possibilités nouvelles.

A titre d'exemple, et bien que le résultat ne soit pas particulièrement satisfaisant car le moyen technique employé (un simple discriminateur)

était un peu sommaire, nous avons obtenu (*fig.* 4) le tracé d' « isocomptage » correspondant approximativement au contour de la glande.

Les résultats que nous venons de présenter nous ont semblé particulièrement encourageants et nous ont conduits à envisager la réalisation d'un dispositif plus élaboré faisant appel notamment à une « mémoire » à tores magnétiques de plus grande capacité que celle que nous avons utilisée afin de permettre l'exploration d'une plus grande surface, car c'est surtout pour l'étude des cas difficiles comme ceux qu'on rencontre en scintigraphie hépatique que cette nouvelle méthode apportera une aide appréciable.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) Cette opinion a été émise par de nombreux orateurs au cours d'un colloque tenu à Athènes en avril 1964 et dont les comptes rendus ont été publiés sous le titre : *Medical Radio Isotopes Scanning*, I, Vienne 1964, par l'Agence internationale de l'Énergie atomique.

(2) M. A. Bender et M. Blaü, *Photoscanning*, dans *Medical Radio Isotopes Scanning*, p. 31, publié par l'A. I. E. A., Vienne, 1959.

(*Fondation Curie, Laboratoire de Physique, 26, rue d'Ulm, Paris, 5e.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 MARS 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

Le SERVICE DE L'HEURE DE L'OBSERVATOIRE DE PARIS signale que pour maintenir la coordination des signaux horaires français avec les autres signaux coordonnés, les signaux FTA 91, FTH 42, FTK 77, FTN 87, seront retardés de 98 ms le 1er mars 1965 à 0 h T. U. (au lieu de 100 ms comme prévu par le B. I. H.).

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **ROBERT COURRIER** un Ouvrage intitulé : *Travaux dédiés à Lucien Plantefol* par ses amis et ses élèves;

— par M. **MARCEL ROUBAULT**, *Les minerais uranifères français* publié sous sa direction (Tome III, 1er volume);

— par M. **ROBERT KÜHNER**, une série de tirages à part.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Comité national français de Géologie : *Rapport d'activité* 1964.

2° Biologie médicale : *Une amitié de savants au siècle dernier : Alexander von Humboldt et Achille Valenciennes* (*Correspondance inédite*), par JEAN THÉODORIDÈS.

3° Commissariat à l'Énergie atomique. Rapports C. E. A. : n° R 2506 : *Spectromètre superhétérodyne de résonance paramagnétique électronique*, par JEAN-LOUIS LAFFON (Thèse, Grenoble); n° R 2597 : *Relations entre la résonance nucléaire du cobalt métallique et ses propriétés ferromagnétiques*, par JEAN-NOËL AUBRUN (Thèse, Paris).

4° *Gilbert Breschet* (1784-1845) et *Jean Civiale* (1792-1867), par PIERRE HUARD.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Montpellier, le 5 mars 1965, de M. **Georges Kuhnholtz-Lordat**, Correspondant pour la Section d'Économie rurale. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances.

DÉLÉGATIONS.

M. le **Président** représentera l'Académie à l'Assemblée de l'Ordre du Mérite pour la recherche et l'invention où sera célébrée la Mémoire de **Gabriel Bertrand**.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES MATRICES. — *Une extension d'un théorème de R. Rado et ses applications aux théorèmes merceriens.* Note (*) de M. SHIMSHON ZIMERING, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Une légère extension d'un théorème de R. Rado (théorème 1) permet d'établir la majorité des théorèmes merceriens élémentaires, ainsi qu'une extension du théorème classique de Mercer (théorème 2).

Soit $A = \{a_{n,k}\}$ une matrice *triangulaire*, c'est-à-dire,

$$a_{n,k} = 0, \quad (k > n), \qquad t_n = \sum_{k=0}^{n} a_{n,k} s_k;$$

nous dirons qu'elle est *O-mercerienne*, respectivement *mercerienne* si

$$t_n = O(1) \Rightarrow s_n = O(1) \qquad (n \to \infty),$$

respectivement si

$$t_n \to \zeta \qquad \Rightarrow s_n \to \zeta' \qquad (n \to \infty),$$

où ζ et ζ' sont des nombres finis.

THÉORÈME 1. — *Une matrice triangulaire* $\{a_{n,k}\}$ *est* O-*mercerienne, si*

$$(1) \qquad \liminf_{n=\infty} \left\{ |a_{n,n}| - \sum_{k=0}^{n-1} |a_{n,k}| \right\} > 0.$$

En effet,

$$s_n \neq O(1) \Rightarrow t_n \neq O(1) \qquad (n \to \infty),$$

car

$$\left(|a_{n,n}| - \sum_{k=0}^{n-1} |a_{n,k}| \right) \operatorname*{Max}_{0 \leq k \leq n} |s_k| \leq |t_n| + |a_{n,n}| \left(\operatorname*{Max}_{0 \leq k \leq n} |s_k| - |s_n| \right);$$

et si $s_n \neq O(1)$, le dernier terme de cette inégalité s'annule pour une infinité de valeurs de n, ce qui entraîne $t_n \neq O(1)$.

Ce théorème est une extension, d'une part, d'un théorème de R. Rado [(1), th. 2], où la condition (1) est remplacée par

$$\liminf_{n=\infty} |a_{n,n}| > 0 \qquad \text{et} \qquad \limsup_{n=\infty} \left(\frac{\sum_{k=0}^{n-1} |a_{n,k}|}{|a_{n,n}|} \right) < 1,$$

et, d'autre part, d'un théorème de R. P. Agnew [(2), th. 1.4], où la matrice $\{a_{n,k}\}$ est supposée permanente.

Pour en déduire des théorèmes merceriens, il suffit d'appliquer le théorème 1 sous la forme suivante :

Une matrice $A = \{a_{n,k}\}$ est O-mercerienne, s'il existe une matrice $B = \{b_{n,k}\}$ telle que la matrice $AB^{-1} = \{c_{n,k}\}$ vérifie (1) et telle que

$$(2) \qquad \sum_{k=0}^{n} a_{n,k} s_k = O(1) \quad \text{et} \quad \sum_{k=0}^{n} b_{n,k} s_k = O(1) \quad \Rightarrow \quad s_n = O(1) \qquad (n \to \infty).$$

Alors, par un choix convenable des matrices A et B, et en s'appuyant sur le théorème suivant de S. Mazur (3) : *Une matrice triangulaire, permanente et* O-*mercerienne, est mercerienne*, on obtient la majorité des théorèmes merceriens élémentaires, par exemple ceux de T. Vijayaraghavan (4), Y. Okada (5), E. T. Copson et W. L. Ferrar (6), S. Izumi (7), J. Karamata (8), etc.

En particulier, on obtient l'extension suivante du théorème classique de Mercer :

Théorème 2. — *Soit* α *un nombre complexe,* $\{p_n\}$ *une suite telle que*

$$(3) \qquad p_0 > 0, \qquad p_n \geqq p_{n+1} \geqq 0 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

et

$$P_n = \sum_{k=0}^{n} p_k \to P < \infty \qquad (n \to \infty).$$

Alors,

$$\frac{\alpha}{n+1} \sum_{k=0}^{n} s_k + \sum_{k=0}^{n} p_{n-k} s_k \to \zeta \quad \Rightarrow \quad s_n \to \frac{\zeta}{\alpha + P} \qquad (n \to \infty),$$

toutes les fois que $R(\alpha) > -P$.

En effet, si l'on pose

$$a_{n,k} = \frac{\alpha}{n+1} + p_{n-k} \quad \text{et} \quad b_{n,k} = \frac{1}{n+1} \qquad (0 \leqq k \leqq n),$$

la matrice AB^{-1} vérifie (1), car

$$|c_{n,n}| - \sum_{k=0}^{n-1} |c_{n,k}| = |p_0(n+1) + \alpha| - p_0(n+1) + P_n \geqq R(\alpha) + P_n.$$

D'autre part, la condition (2) est vérifiée, puisque de l'hypothèse (3) il découle que

$$\sum_{k=0}^{n} p_{n-k} s_k = O(1) \quad \Rightarrow \quad s_n = O(1) \qquad (n \to \infty).$$

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) R. Rado, *Quart. J. Math.*, 9, 1938, p. 274-282.

(2) R. P. Agnew, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 3, 1952, p. 550-556.

(3) S. Mazur, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 32-34.

(4) T. Vijayaraghavan, *J. Lond. Math. Soc.*, 3, 1928, p. 130-134.

(5) Y. Okada, *Tôhoku Math. J.*, 15, 1919, p. 280-283.

(6) E. T. Copson et W. L. Ferrar, *J. Lond. Math. Soc.*, 5, 1930, p. 21-27.

(7) S. Izumi, *Tôhoku Math. J.*, 33, 1931, p. 181-186.

(8) J. Karamata, *Tôhoku Math. J.*, 36, 1932, p. 22-28.

(*Institut Battelle, 7, route de Drize, Genève, Suisse.*)

THÉORIE DES GRAPHES. — *Sur l'utilisation d'un pfaffien dans l'étude des couplages parfaits d'un graphe.* Note (*) de M. **Jean-Marie Pla**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Pour étudier les couplages parfaits (1) d'un graphe anti-symétrique et sans boucle — ou rendu tel — P. W. Kasteleyn [(3), (4)] et M. E. Fisher (5) ont proposé d'utiliser le pfaffien de la matrice associée à ce graphe. La difficulté est d'obtenir, par un choix judicieux de l'orientation des arcs du graphe, que tous les termes non nuls du développement de ce pfaffien soient de même signe. La présente Note a pour but d'établir une propriété caractéristique des graphes finis pour lesquels un tel choix est possible.

1. Soient $G = (X, U)$ un graphe orienté fini, et $\mathcal{F} = \{C_j/j \in J\}$ une famille de cycles élémentaires de G, sur chacun desquels on a fixé un sens de parcours.

Définition 1. — On dira que l'arc u_i qui appartient au cycle C_j est *direct* par rapport à C_j si u_i est orienté dans le sens choisi pour parcourir C_j. On dira aussi dans ce cas que C_j *utilise directement* u_i.

Définition 2. — On appellera *indice* du cycle C_j un nombre $z(C_j)$ égal à 0 ou à 1 selon que C_j comporte un nombre pair ou impair d'arcs directs.

Définition 3. — On dira que G est *p-orientable par rapport à* $\mathcal{F}$ si l'on peut choisir les orientations des arcs de G de telle sorte que l'indice de chacun des cycles de $\mathcal{F}$ soit égal à 1.

Supposons que G admette un couplage parfait W, dont les arêtes seront « épaisses », et soit $\mathcal{A} = \{A_q/q \in Q\}$ la famille des cycles alternés élémentaires de G.

P. W. Kasteleyn [(3), (4)] a montré que, pour qu'on puisse orienter les arêtes de G de façon que les termes du développement du pfaffien de la matrice associée à G soient tous de même signe, il faut et suffit que G soit p-orientable par rapport à $\mathcal{A}$.

2. On sait ce qu'il faut entendre par somme digitale de plusieurs nombres [(2), *a*]; cette notion peut être généralisée (6).

Soit en effet $\mathcal{T} = \{G_l/l \in L\}$ une famille de sous-graphes partiels du graphe G.

Définition 4. — On appellera *somme digitale* des éléments de $\mathcal{T}$ le graphe S formé par les arêtes de G qui appartiennent à un nombre impair d'éléments de $\mathcal{T}$. On notera

$$S = \sum_{l \in L}^{\cdot} G_l = G_1 \dotplus G_2 \dotplus \ldots \dotplus G_p.$$

A chaque G_l, on peut associer un vecteur à $m = |U|$ composantes, la $i^{\text{ième}}$ d'entre elles étant égale à 1 ou à 0 selon que G_l contient ou non l'arête u_i. Le concept de somme digitale se réduit alors à celui d'addition dans l'espace vectoriel K^m sur le corps de Galois $K = Z/2 = \{0, 1\}$.

Théorème 1. — *Pour que* G *soit p-orientable par rapport à* $\mathcal{F}$, *il faut et suffit que, pour toute sous-famille* $\mathcal{H}$ *de somme digitale nulle de* $\mathcal{F}$, *on ait*

$$\sum_{C_j \in \mathcal{H}}^{\cdot} z(C_j) = [\,|\mathcal{H}|\,]_{(2)}.$$

Supposons en effet les arêtes de G arbitrairement orientées, et, à chacune d'elles u_i, associons une variable x_i égale à 0 ou à 1. Puis convenons que nous renverserons l'orientation de u_i si et seulement si $x_i = 1$. Il est clair que la nouvelle orientation obtenue sera une p-orientation si et seulement si est vérifié le système d'équations

$$\sum_{i \in I_j}^{\cdot} x_i = 1 \dotplus z(C_j), \quad \forall j \in J,$$

où $I_j = \{ i / u_i \in C_j \}$.

Le théorème 1 résulte alors directement de l'application à ce système du théorème de dualité pour les systèmes d'équations linéaires.

Corollaire. — G *est p-orientable par rapport à toute famille de cycles élémentaires linéairement indépendants dans* K^m.

(Immédiat.)

3. Définition 5. — Étant donné un graphe où les arêtes sont fines ou épaisses, on appellera *demi-degré fin* (resp. *épais*) du sommet x le nombre d'arêtes fines (resp. épaisses) incidentes à x.

Définition 6. — Un graphe sera dit *quasi-symétrique* si, en chacun de ses sommets, les demi-degrés fin et épais sont égaux.

Lemme 2.1. — *Dans un graphe fini quasi-symétrique, toute chaîne alternée simple est contenue dans un cycle alterné simple.*

Pour s'en convaincre, il suffit de prolonger arête par arête la chaîne considérée, de façon qu'elle reste toujours alternée et simple, ce qui est possible puisque le graphe est quasi-symétrique. Ce cheminement nous conduira tôt ou tard au sommet de départ de la chaîne, fournissant ainsi un cycle alterné simple contenant cette chaîne.

Supposons maintenant que $\mathcal{H}$ soit une sous-famille de $\mathcal{C}$, et traçons un graphe auxiliaire $\overline{G}(\mathcal{H})$ défini sur le même ensemble de sommets X que G, chaque arête de G étant représentée avec son épaisseur autant de fois qu'il y passe de cycles de $\mathcal{H}$, et orientée chaque fois dans le sens du cycle correspondant.

LEMME 2.2. — *a.* $\overline{G}(\mathcal{H})$ *est pseudo-symétrique* [(2), *b*] *et quasi-symétrique*; *b. Si* $\mathcal{H}$ *est de somme digitale nulle, les demi-degrés extérieur, intérieur, fin et épais d'un sommet quelconque de* $\overline{G}(\mathcal{H})$ *sont pairs.*

a est immédiat. *b* résulte de l'égalité des quatre demi-degrés d'un sommet quelconque, et du fait que, dans G, une seule arête épaisse est incidente à ce sommet, puisque W est un couplage.

THÉORÈME 2. — *Si* $\mathcal{H}$ *est une sous-famille de somme digitale nulle de* $\mathcal{A}$, *on a*

$$\sum_{A_q \in \mathcal{H}}^{\cdot} z(A_q) = 0$$

En effet, la somme digitale des indices des cycles de $\mathcal{H}$ n'est autre que la parité du nombre total d'utilisations directes d'arcs de G par les cycles de $\mathcal{H}$, c'est-à-dire la parité du nombre des arcs de G utilisés directement par les cycles de $\mathcal{H}$ un nombre impair de fois.

D'après le Lemme 2.2, *b*, ces arcs forment un sous-graphe partiel E de G dans lequel chaque sommet est de degré pair. E est donc décomposable en une famille de cycles élémentaires, chacun de ceux-ci étant soit alterné, soit constitué par une succession de chaînes alternées $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r$ ayant toutes un arc fin à chaque extrémité.

Dans ce dernier cas, à la chaîne μ_1, on peut faire correspondre dans $\overline{G}(\mathcal{H})$. une chaîne alternée simple $\overline{\mu}_1$, qui, d'après les lemmes 2.1 et 2.2, *a*, est contenue dans un cycle alterné simple $\overline{\gamma}_1$ dont l'image réciproque est γ_1. On peut d'ailleurs choisir la chaîne $\overline{\nu}_1$ qui, ajoutée à $\overline{\mu}_1$, ferme $\overline{\gamma}_1$, de façon que la chaîne alternée $\overline{\mu}'_2 = \overline{\nu}_1 + \overline{\mu}_2$ soit simple : on sera donc en mesure d'effectuer la même construction à partir de $\overline{\mu}'_2$, d'où un cycle γ'_2, et ainsi de suite.

Considérons alors dans G la somme digitale $\gamma_1 \dotplus \gamma'_2 \dotplus \ldots \dotplus \gamma'_r$. Chaque arc des μ_k y apparaît un nombre impair de fois, chaque arc des ν_k un nombre pair de fois : par suite, cette somme n'est autre que le cycle considéré, qui est donc de longueur paire.

On en déduit que E contient un nombre pair d'arcs, ce qui démontre le théorème 2.

4. THÉORÈME 3. *Le graphe* G *sera p-orientable par rapport à* $\mathcal{A}$ *si et seulement si toute sous-famille* $\mathcal{H}$ *de somme digitale nulle de* $\mathcal{A}$ *compte un nombre pair de cycles.*

Ceci découle immédiatement des théorèmes 1 et 2.

COROLLAIRE. — *Soit* $B(\mathcal{A})$ *une base digitale des cycles de la famille* $\mathcal{A}$. G *sera p-orientable par rapport à* $\mathcal{A}$ *si et seulement si chaque cycle de* $\mathcal{A}$ *est la somme digitale d'un nombre impair de cycles de* $B(\mathcal{A})$.

La condition est évidemment nécessaire. Réciproquement, pour calculer la somme digitale des cycles d'une sous-famille $\mathcal{H}$ de $\mathcal{A}$, exprimons chaque

cycle extérieur à B($\mathfrak{A}$) en fonction des éléments de B($\mathfrak{A}$) : si cette somme est nulle, c'est que, dans sa nouvelle expression, chacun des cycles de la base, qui sont indépendants dans K''', apparaît un nombre pair de fois. La condition est donc suffisante.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) Pour la terminologie et notations, *cf.* (2).

(2) C. BERGE, *Théorie des graphes et ses applications*, Dunod, Paris, 1958 : *a*. p. 24; *b*. p. 164.

(3) P. W. KASTELEYN, *Physica*, 27, 1961, p. 1209-1225.

(4) P. W. KASTELEYN, *J. Math. Phys.*, 4, n° 2, 1963, p. 287-293.

(5) M. E. FISHER, *Phys. Rev.*, 124, n° 6, 1961, p. 1664-1672.

(6) D. KOENIG, *Theorie der endlichen und unendlichen Graphen*, Chelsea, New-York, 1950, p. 144.

(5, *rue du Bosquet, Chamalières, Puy-de-Dôme.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Faisceaux différentiables quasi-flasques.* Note (*) de M. **Jean-Claude Tougeron**, transmise par M. Louis Antoine.

Étude d'une catégorie de faisceaux différentiables. Application aux faisceaux analytiques cohérents.

Soit V une variété différentiable de classe C^∞, de dimension *m*, dénombrable à l'infini. Notons $\mathcal{E}$ le faisceau des germes de fonctions numériques indéfiniment dérivables sur V : $\mathcal{E}$ est un faisceau d'anneaux. Par définition, *un faisceau différentiable* $\mathcal{F}$ sera un module sur $\mathcal{E}$. Soit $\mathcal{F}(A)$ le module [sur $\mathcal{E}(A)$] des sections de $\mathcal{F}$ au-dessus d'un sous-ensemble A de V; nous dirons que $\mathcal{F}$ est *quasi-flasque*, si pour tout ouvert U de V, l'homomorphisme canonique $\theta_U : \mathcal{F}(V) \otimes_{\mathcal{E}(V)} \mathcal{E}(U) \to \mathcal{F}(U)$ est un isomorphisme.

Lemme. — *Soient* U *un ouvert de* V, *et* $\{f_i\}_{i \in N}$ *une famille dénombrable de fonctions appartenant à* $\mathcal{E}(U)^p$. *Il existe une fonction* $\varepsilon \in \mathcal{E}(V)$ *vérifiant les conditions suivantes* :

a. ε *est plate sur* $V - U$ *et ne s'annule en aucun point de* U.

b. Les fonctions $\varepsilon . f_i \in \mathcal{E}(U)^p$ *se prolongent en des fonctions indéfiniment dérivables sur* V, *plates sur* $V - U$.

Une telle fonction ε sera un *aplatisseur* : nous noterons $\mathfrak{A}(\{f_i\}_{i\in N}; U)$ l'ensemble multiplicativement stable des aplatisseurs de la famille $\{f_i\}_{i \in N}$.

Corollaire. — *Pour tout ouvert* U *de* V (*resp. fermé* F *de* V), *par l'homomorphisme canonique de restriction de* $\mathcal{E}(V)$ *dans* $\mathcal{E}(U)$ [*resp. dans* $\mathcal{E}(F)$], *l'anneau* $\mathcal{E}(U)$ [*resp.* $\mathcal{E}(F)$] *est un anneau* plat [1] *sur* $\mathcal{E}(V)$.

Proposition I. — *Soient* $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{G}$ *deux faisceaux quasi-flasques et* φ *un homomorphisme de* $\mathcal{F}$ *dans* $\mathcal{G}$; *alors* ker φ *et* coker φ *sont quasi-flasques. Si*

$$0 \to \mathcal{F} \to \mathcal{G} \to \mathcal{H} \to 0$$

est une suite exacte de faisceaux différentiables, et si $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{H}$ *sont quasi-flasques,* $\mathcal{G}$ *est quasi-flasque. Les faisceaux quasi-flasques forment donc une sous-catégorie abélienne de la catégorie des faisceaux différentiables.*

La proposition résulte du corollaire précédent et du fait que tout faisceau différentiable est mou [2].

La restriction d'un faisceau quasi-flasque à un ouvert U de V est quasi-flasque. Cette propriété est de nature locale :

Proposition II. — *Soient* $\mathcal{F}$ *un faisceau différentiable et* $(U_i)_{i \in I}$ *un recouvrement ouvert de* V, *tels que pour tout* $i \in I$, $\mathcal{F} \mid U_i$ *soit quasi-flasque; alors* $\mathcal{F}$ *est quasi-flasque.*

La démonstration utilise une partition de l'unité, le lemme précédent et la proposition I.

Soit $\mathcal{M}$ un module sur l'anneau $\mathcal{E}(V)$. Pour tout ouvert U de V, posons $\mathcal{M}(U) = \mathcal{M} \otimes_{\mathcal{E}(V)} \mathcal{E}(U)$. Si U et U′ sont deux ouverts, avec $U \subseteq U'$, on

a un homomorphisme canonique de $\mathcal{M}(U')$ dans $\mathcal{M}(U)$. On définit ainsi un préfaisceau : soit $\underline{\mathcal{M}}$ le faisceau engendré par ce préfaisceau.

Proposition III. — *Le faisceau différentiable $\mathcal{F}$ est quasi-flasque dans chacun des cas suivants :*

1. *$\mathcal{F}$ est un sous-faisceau de type fini d'un faisceau quasi-flasque. En particulier, tout sous-faisceau de type fini de $\mathcal{E}^p$ est quasi-flasque.*

2. *$\mathcal{F} = m$ où $\mathcal{M}$ est un sous-module fermé de $\mathcal{E}(V)^p$ [l'espace $\mathcal{E}(V)^p$ étant muni de sa topologie classique d'espace de Fréchet].*

Dans l'hypothèse 1, soit $(U_i)_{i\in I}$ un recouvrement ouvert de V, tel que pour tout $i \in I$ on ait une suite exacte de faisceaux différentiables :

$$o \to \mathcal{K} \mid U_i \to (\mathcal{E} \mid U_i)^{p_i} \to \mathcal{F} \mid U_i \to o.$$

Puisque $\mathcal{F} \mid U_i$ se plonge injectivement dans un faisceau quasi-flasque, d'après la proposition I, le faisceau $\mathcal{K} \mid U_i$ est quasi-flasque et il en est de même de $\mathcal{F} \mid U_i$. D'après la proposition précédente, $\mathcal{F}$ est quasi-flasque.

Dans l'hypothèse 2, soit U un ouvert de V. Puisque $\mathcal{E}(U)$ est un anneau plat sur $\mathcal{E}(V)$, l'homomorphisme canonique θ_U de $\mathcal{M}(U) = \mathcal{M} \otimes_{\mathcal{E}(V)} \mathcal{E}(U)$ dans $m(U)$ est injectif. Soit $f \in \underline{\mathcal{M}}(U)$ et choisissons un aplatisseur $\varepsilon \in \mathfrak{A}(\{f\}; U)$. La fonction $\varepsilon.f$, élément de $\mathcal{E}(V)^p$, appartient ponctuellement au module fermé $\mathcal{M}$. D'après le théorème spectral de Whitney ([3]), il en résulte que $\varepsilon.f \in \mathcal{M}$. Puisque ε ne s'annule en aucun point de U, on en déduit que $f \in \mathcal{M}(U)$. D'où le résultat.

Proposition IV. — *Soient $\mathcal{F}$ un faisceau quasi-flasque et a un point de V. Si des sections $\{g_j\}_{j\in J}$ appartenant à $\mathcal{F}(V)$ engendrent $\mathcal{F}(a)$, alors elles engendrent $\mathcal{F}(x)$ pour tout x suffisamment voisin de a.*

Notons $\mathcal{G}$ le faisceau associé au sous-module de $\mathcal{F}(V)$ engendré par les g_j. Raisonnons par l'absurde : soit x_i une suite de points tendant vers a, telle que $\mathcal{F}(x_i) \nsubseteq \mathcal{G}(x_i)$. Il existe donc $f_i \in \mathcal{F}(x_i)$, $f_i \notin \mathcal{G}(x_i)$, et une section $f \in \mathcal{F}(V - a)$ qui induise en chaque point x_i le germe f_i. Mais, puisque $\mathcal{F}$ est quasi-flasque, il existe des $u_k \in \mathcal{E}(V - a)$ et des $h_k \in \mathcal{F}(V)$ telles que $f = \sum_{k=1}^{p} u_k h_k$.

Soit $\varepsilon \in \mathfrak{A}(\{u_k\}_{1 \leq k \leq p}; V - a)$. Alors $\varepsilon f = \sum_{k=1}^{p} (\varepsilon u_k) h_k \in \mathcal{F}(V)$.

Ainsi $(\varepsilon f)_a \in \mathcal{F}(a) \subseteq \mathcal{G}(a)$, donc $\varepsilon_{x_i} f_{x_i} \in \mathcal{G}(x_i)$ pour tout i suffisamment grand. Mais ε_{x_i} est inversible, donc $f_i = f_{x_i} \in \mathcal{G}(x_i)$, d'où la contradiction.

Proposition V. — *Soient $\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}$ deux faisceaux différentiables; $a \in V$; $(U_i)_{i\in I}$ un système fondamental de voisinages du point a.*

1. *si $\mathcal{F}$ est quasi-flasque, l'homomorphisme canonique*

$$\varinjlim \mathrm{Hom}_{\mathcal{E} \mid U_i}(\mathcal{F} \mid U_i, \mathcal{G} \mid U_i) \to \mathrm{Hom}_{\mathcal{E}(a)}(\mathcal{F}(a), \mathcal{G}(a)) \text{ est injectif.}$$

2. *En outre, si $\mathcal{F}$ est de type fini, c'est un isomorphisme.*

En particulier, un faisceau quasi-flasque de type fini est « déterminé » au voisinage d'un point a, par sa fibre en a.

Remarque. — Prenons $V = \mathbf{R}$ et construisons un sous-faisceau $\mathcal{J}$ de $\mathcal{E}$ vérifiant la propriété énoncée dans la proposition IV, et qui ne soit pas quasi-flasque. Pour cela, découpons l'intervalle [0, 1] en intervalles $I_n = [1/n, 1/n + 1]$ (n entier > 0). Considérons l'ensemble des fonctions $f \in \mathcal{E}(\mathbf{R})$ vérifiant la propriété suivante : $\forall_n$, $\operatorname{Supp} f \cap I_n$ est contenu dans un intervalle de mesure $1/n^3$. Soit $\mathcal{J}(R)$ l'idéal de $\mathcal{E}(R)$ engendré par toutes ces fonctions. Notons $\mathcal{J}$ le faisceau associé. En tout point x différent de l'origine O, $\mathcal{J}(x) = \mathcal{E}(x)$. Soit U le complémentaire de l'origine dans $\mathbf{R}$: la fonction constante 1 appartient à $\mathcal{J}(U)$, mais $1 \notin \mathcal{J}(\mathbf{R}) \otimes_{\mathcal{E}(\mathbf{R})} \mathcal{E}(U)$. Le faisceau $\mathcal{J}$ n'est donc pas quasi-flasque. Par ailleurs, soit $\mathcal{J}'$ un sous-faisceau de $\mathcal{J}$ tel que $\mathcal{J}'(0) \neq \mathcal{J}(0)$: alors, $\mathcal{J}'(x) = \mathcal{J}(x)$ pour tout x suffisamment voisin de O. Sinon il existerait une suite x_ν de points tendant vers O tels que $x_\nu \in I_\nu$ et $\mathcal{J}'(x_\nu) \neq \mathcal{E}(x_\nu)$. Mais il existe une fonction appartenant à $\mathcal{J}(\mathbf{R})$ et différente de zéro en tout point x_ν, d'où la contradiction.

Application aux faisceaux analytiques cohérents. — Soit V une variété analytique réelle, dénombrable à l'infini. Notons $\mathcal{A}$ le faisceau des germes de fonctions analytiques sur V. Un faisceau analytique sur V sera un $\mathcal{A}$-module. L'injection canonique $\mathcal{A} \to \mathcal{E}$ fait de $\mathcal{E}$ un $\mathcal{A}$-module fidèlement *plat* [4]. Le foncteur $\mathcal{H} \leadsto \tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H} \otimes_{\mathcal{A}} \mathcal{E}$ de la catégorie des faisceaux analytiques sur V dans celle des faisceaux différentiables sur V, est donc exact et fidèle. Si $\mathcal{H}$ est cohérent, pour tout ouvert U relativement compact de V, l'homomorphisme canonique

$$\mathcal{H}(U) \otimes_{\mathcal{A}(U)} \mathcal{E}(U) \to \tilde{\mathcal{H}}(U) \textit{ est surjectif.}$$

Proposition VI. — *Un faisceau analytique $\mathcal{H}$ est cohérent si et seulement si $\tilde{\mathcal{H}}$ est quasi-flasque de type fini.*

Soient $\mathcal{W}$ un sous-ensemble analytique de V; $\mathcal{I}_{\mathcal{W}}$ (resp. $\mathcal{J}_{\mathcal{W}}$) le faisceau des germes de fonctions analytiques (resp. différentiables) nuls sur $\mathcal{W}$: c'est un idéal de $\mathcal{A}$ (resp. un idéal de $\mathcal{E}$). On a une injection canonique $\theta : \tilde{\mathcal{I}}_{\mathcal{W}} \to \mathcal{J}_{\mathcal{W}}$.

Proposition VII. — *$\mathcal{W}$ est un ensemble analytique cohérent, si et seulement si l'homomorphisme θ est un isomorphisme de $\tilde{\mathcal{I}}_{\mathcal{W}}$ sur $\mathcal{J}_{\mathcal{W}}$.*

Si $\mathcal{W}$ est cohérent, M. Malgrange a montré que θ est un isomorphisme [5]. Réciproquement, supposons qu'en un point $a \in V$, $\theta_a : \tilde{\mathcal{I}}_{\mathcal{W}}(a) \to \mathcal{J}_{\mathcal{W}}(a)$ soit un isomorphisme. D'après la proposition III, $\mathcal{J}_{\mathcal{W}}$ est quasi-flasque; d'après la proposition IV, il existe un voisinage ouvert U de a tel que θ induise un isomorphisme de $\tilde{\mathcal{I}}_{\mathcal{W}} | U$ sur $\mathcal{J}_{\mathcal{W}} | U$ et qu'en outre ces deux faisceaux soient de type fini. La proposition VI entraîne que $\mathcal{I}_{\mathcal{W}} | U$ est cohérent.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) Bourbaki, *Algèbre commutative*, chap. I, Hermann, Paris.

(2) R. Godement, *Théorie des faisceaux*, Publication de l'Institut mathématique de l'Université de Strasbourg, XIII.

(3) H. Whitney, *Amer. J. Math.*, 70, 1948, p. 635-658.

(4) B. Malgrange, *Division des distributions*, Séminaire Schwartz, 1959-1960.

(5) B. Malgrange, *Bull. Soc. math. Fr.*, 91, 1963, p. 113 à 127.

(*Faculté des Sciences,
2, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctions analytiques sur un ensemble semi-analytique.* Note (*) de M. **Jacques Frisch**, présentée par M. Jean Leray.

On établit un « théorème des voisinages privilégiés » pour les ensembles semi-analytiques, et l'on en déduit que l'anneau des fonctions analytiques réelles ou complexes sur un ensemble semi-analytique compact et de Stein est noethérien.

Définition 1. — Soient E un espace topologique, a un point de E, $\mathcal{F}$ un faisceau sur E. On dit qu'un voisinage Ω de a est $\mathcal{F}$-privilégié, si l'application canonique $\Gamma(\Omega; \mathcal{F}) \to \mathcal{F}_a$ est injective.

Théorème 1. — *Soient* $(X, \mathcal{O})$ *un espace analytique complexe* ([1]), *a un point de* X, $\mathcal{F}$ *un faisceau cohérent de* $\mathcal{O}$*-modules sur* X. *Il existe un voisinage* U *de a, et une famille finie* $Y^1, \ldots, Y^m$ *de sous-ensembles analytiques de* U, *tels que tout voisinage* Ω *de a contenu dans* U, *pour lequel les composantes irréductibles de* $Y^1 \cap \Omega, \ldots, Y^m \cap \Omega$ *passent toutes par a, soit* $\mathcal{F}$*-privilégié.*

Ce théorème résulte facilement des quatre lemmes que voici, dont les deux premiers sont évidents.

Lemme 1. — *Si* $\mathcal{O} \to \mathcal{F}' \to \mathcal{F} \to \mathcal{F}''$ *est une suite exacte de faisceaux cohérents de* $\mathcal{O}$*-modules sur* X, *et si le théorème est vrai pour* $\mathcal{F}'$ *et* $\mathcal{F}''$, *il l'est pour* $\mathcal{F}$.

Lemme 2. — *Le théorème est vrai pour tout sous-faisceau cohérent d'un faisceau libre de* $\mathcal{O}$*-modules.*

Lemme 3. — *Soit* $(X', \mathcal{O}')$ *un sous-espace analytique de* $(X, \mathcal{O})$, *tel que le théorème soit vrai pour tout faisceau cohérent de* $\mathcal{O}'$*-modules sur* X'. *Si* $\mathcal{F}$ *est un faisceau cohérent de* $\mathcal{O}$*-modules sur* X, *de support* X', *le théorème est vrai pour* $\mathcal{F}$.

$\mathcal{J}$ étant le faisceau d'idéaux de X', il existe (Nullstellensatz), un entier p et un voisinage de a dans lequel $\mathcal{J}^p \mathcal{F} = 0$. Le théorème étant vrai pour les faisceaux cohérents de $\mathcal{O}'$-modules $\mathcal{F}^k = \mathcal{J}^{k-1}\mathcal{F}/\mathcal{J}^k\mathcal{F}\,(k = s, \ldots, p)$, l'assertion résulte du lemme 1.

Lemme 4. — *Soit* $\mathcal{F}$ *un faisceau cohérent de* $\mathcal{O}$*-modules sur* X. *Si* X_a *est irréductible, il existe au voisinage de a un sous-faisceau cohérent* $\mathcal{F}'$ *de* $\mathcal{F}$, *dont le support est distinct de* X, *tel que* $\mathcal{F}/\mathcal{F}'$ *s'identifie à un sous-faisceau d'un faisceau libre de* $\mathcal{O}$*-modules.*

L'anneau $\mathcal{O}_a$ étant intègre, soient $\mathcal{F}'_a$ le sous-module de torsion de $\mathcal{F}_a$, $f^1, \ldots, f^p$ des sections de $\mathcal{F}$ dont les germes en a engendrent $\mathcal{F}'_a$, $\mathcal{F}'$ le faisceau engendré par ces sections, et $\mathcal{F}'' = \mathcal{F}/\mathcal{F}'$. D'une part, le support de $\mathcal{F}'$ est contenu dans l'ensemble des $x \in X$, où $\mathcal{F}_x$ n'est pas $\mathcal{O}_x$-libre; d'autre part, $\mathcal{F}''_a$ étant sous torsion, il existe un entier q et un homomorphisme injectif $\mathcal{F}''_a \to \mathcal{O}^q_a$, qui se prolonge au voisinage de a en un morphisme injectif $\mathcal{F}'' \to \mathcal{O}^q$.

THÉORÈME 2 (Łojasiewicz). — *Soient* A *une partie semi-analytique fermée de* $\mathbf{R}^p$, *a un point de* A, $X^1, \ldots, X^q$ *des sous-ensembles analytiques de* $\mathbf{R}^p$; *a possède un système fondamental* $\mathcal{V}$ *de voisinages dans* A *tel que tout* $V \in \mathcal{V}$ *admette un système fondamental* $\mathcal{W}$ *de voisinages dans* $\mathbf{R}^p$ *dont tout élément* W *a la propriété suivante :*

(L) *Toute fonction f analytique réelle sur* W, *nulle au voisinage de a sur* $X^1, \ldots, X^q$, *s'annule sur* $X^1 \cap W, \ldots, X^q \cap W$.

Ce théorème résulte facilement des assertions énoncées dans [([2]), p. 450-453]. La terminologie étant celle de [([2]), *loc. cit.*], on peut, au prix d'un éventuel changement affine de coordonnées, trouver un système normal de polynomes distingués compatible avec A, $X^1, \ldots, X^q$. $\mathcal{Q}$ étant un système fondamental de voisinages normaux de *a*, on peut prendre $\mathcal{V} = \{Q \cap A;\ Q \in \mathcal{Q}\}$. Si $Q \in \mathcal{Q}$, et si U est un voisinage ouvert de $Q \cap A$, soit pour tout $x \in Q \cap A$, q_x un voisinage normal de x contenu dans $Q \cap U$. Alors

$$W = \bigcup_{x \in Q \cap A} q_x$$

est un voisinage ouvert de $Q \cap A$, contenu dans U, ayant la propriété (L).

Supposons maintenant que $p = 2n$, et identifions $\mathbf{R}^{2n}$ à $\mathbf{C}^n$. Supposons, en outre, que $X^1, \ldots, X^q$ soient des sous-ensembles analytiques complexes. Soit Ω un voisinage de *a* dans $\mathbf{C}^n$ ayant la propriété (L).

LEMME 5. — *Les composantes irréductibles complexes de* $\Omega \cap X^j$ $(j = 1, \ldots, q)$ *passent toutes par a.*

Soient $\mathcal{A}$ (resp. $\mathcal{O}$) le faisceau des fonctions analytiques réelles (resp. complexes) sur Ω, X'^j la réunion des composantes irréductibles complexes de X^j passant par *a*, $\mathcal{I}'^j$ le faisceau d'idéaux de $\mathcal{O}$ défini par X'^j. Alors $\mathcal{J}'^j = \mathcal{I}'^j \otimes_{\mathcal{O}} \mathcal{A}$ est un faisceau cohérent d'idéaux de $\mathcal{A}$ définissant X'^j. Si $b \in \Omega - X'^j$, il existe $g \in \Gamma(\Omega;\ \mathcal{J}'^j)$ dont le germe en b est 1 (théorème A réel), donc $b \notin X^j$ d'après l'hypothèse sur Ω.

THÉORÈME 3. — *Soient* $\mathcal{O}$ *le faisceau des fonctions holomorphes sur* $\mathbf{C}^n$, A *une partie semi-analytique localement fermée de* $\mathbf{C}^n$. *Si* $\mathcal{F}$ *est un faisceau cohérent de* $\mathcal{O}$*-modules au voisinage de* A, *tout point de* A *possède un système fondamental de voisinages* $\mathcal{F}$*-privilégiés.*

Soient *a* un point de A, Ω un voisinage de *a* dans $\mathbf{C}^n$, où A est fermé et où $\mathcal{F}$ est $\mathcal{O}$-cohérent, $Y^1, \ldots, Y^m$ les sous-ensembles analytiques complexes donnés par le théorème 1 relatif à Ω, *a* et $\mathcal{F}$, $\mathcal{V}$ le système fondamental donné pour le théorème 2 relatif à A, $Y^1, \ldots, Y^m$ et *a*. D'après le lemme 5, tout $V \in \mathcal{V}$ suffisamment petit est un voisinage $\mathcal{F}$-privilégié de *a*.

COROLLAIRE 1. — *Soit* K *une partie compacte de* $\mathbf{C}^n$, *semi-analytique, admettant un système fondamental de voisinages de Stein. L'anneau des fonctions holomorphes sur* K *est noethérien* ([3]).

Soit I un idéal de cet anneau. Pour $x \in K$, $I\mathcal{O}_x$ est $\mathcal{O}_x$-engendré par une famille finie Φ_x de fonctions de I. Soient $\mathcal{F}^x$ le faisceau (cohérent) d'idéaux de $\mathcal{O}$ engendré au voisinage de K par Φ_x, V_x un voisinage $\mathcal{O}/\mathcal{F}^x$-privilégié de x dans A (théorème 3). K étant compact, il existe une partie finie E de K telle que $(V_x)_{x \in E}$ recouvre K. Soient Φ la réunion des Φ_x pour $x \in E$, $\mathcal{F}$ le faisceau (cohérent) d'idéaux de $\mathcal{O}$ engendré au voisinage de K par Φ. Si $g \in I$, son image canonique dans $\Gamma(K; \mathcal{O}/\mathcal{F})$ est nulle. Puisque K est de Stein, cela entraîne (théorème B) que $g \in \Gamma(K; \mathcal{F})$. I est donc engendré par Φ.

Corollaire 2. — *Si* K *est une partie semi-analytique compacte de* $\mathbf{R}^n$, *l'anneau des fonctions analytiques réelles sur* K *est noethérien.*

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) Les « espaces analytiques » considérés sont ceux de Serre, i. e. sans éléments nilpotents.

(2) S. Łojasiewicz, *Ann. della Scuola Norm. Sup. Pisa*, serie III, 18, fasc. IV, 1964.

(3) Ce théorème a été obtenu récemment par une méthode différente (non publiée) par A. Grothendieck.

(2, *allée d'Artois, Viry-Châtillon, Seine-et-Oise.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *L'équivalence de certaines propriétés des processus de Markov.* Note (*) de M. **Paul André Meyer**, présentée par M. Paul Lévy.

On montre que diverses propriétés stochastiques des processus de Markov ne dépendent que de la fonction de transition.

On désigne par E′ un espace topologique, homéomorphe à un sous-espace borélien d'un espace métrique compact, dans lequel on distingue un point, noté ∂. On se donne un semi-groupe $(P_t)_{t>0}$ de noyaux markoviens sur E′ (muni de la tribu $\mathcal{B}_u$ des ensembles universellement mesurables) admettant ∂ comme point absorbant ($P_t(\partial, \{\partial\}) = 1$ pour tout $t > 0$). Dans cette Note, nous appellerons *processus markovien* ([1]) un système $(W, \mathcal{G}, (\mathcal{G}_t)_{t\in\mathbf{R}_+}, (Y_t)_{t\in\mathbf{R}_+}, \mathbf{P})$, où $(W, \mathcal{G}, \mathbf{P})$ est un espace probabilisé complet, $(\mathcal{G}_t)$ est une famille croissante de sous-tribus de $\mathcal{G}$, (Y_t) une famille de variables aléatoires à valeurs dans E′ telle qu'on ait

$$\mathbf{P}[Y_t \in A \mid \mathcal{G}_s] = P_{t-s}(Y_s, A)$$

pour tout $A \in \mathcal{B}_u$ et tout couple (s, t) tel que $0 \leq s < t$. La loi de Y_0 est la *loi initiale* du processus. Le processus est dit *continu à droite* si toutes ses trajectoires sont des fonctions continues à droite de t. On appelle *durée de vie* et l'on note ζ le temps d'entrée du processus dans l'ensemble $\{\partial\}$.

Nous supposerons vérifié l'axiome suivant :

A_1. *Pour toute loi* μ *sur* E′, *il existe un processus markovien continu à droite qui admet* μ *pour loi initiale.*

Cet axiome nous permettra en particulier de parler de la résolvante $(U_p)_{p>0}$ du semi-groupe; p aura dans la suite une valeur > 0 fixée. Nous poserons aussi $P_0 = I$ (noyau identité).

1. La propriété de Markov forte. — On dit qu'une fonction g sur E′ est *presque-borélienne sur le processus* (Y_t) s'il existe deux fonctions boréliennes g' et g'' sur E′, telles qu'on ait $g' \leq g \leq g''$ et que l'ensemble $\{w \in W : \exists t \geq 0, g' \circ Y_t(w) < g'' \circ Y_t(W)\}$ soit négligeable. Si cette propriété a lieu pour *tout* processus markovien continu à droite, on dira que g est *presque-borélienne.* On dit que g est *continue à droite sur le processus* (Y_t) si l'ensemble des $w \in W$ tels que la fonction $t \rightsquigarrow g \circ Y_t(w)$ ne soit pas continue à droite est négligeable.

On dit que le processus (Y_t) vérifie la *propriété de Markov forte* si l'on a, pour tout instant s et tout temps d'arrêt S de la famille $(\mathcal{G}_{t+})$, majoré par s :

$$\mathbf{P}[Y_s \in A \mid \mathcal{G}_{S+}] = P_{s-S}(Y_S, A) \text{ p. s.} \qquad (A \in \mathcal{B}_u).$$

Le théorème suivant est à peu près classique :

THÉORÈME 1. — *Considérons les quatre propriétés suivantes :*

a. Tout processus markovien continu à droite (Y_t) *vérifie la propriété de Markov forte* (axiome A_2).

b. Pour toute loi μ, *il existe* un *processus de Markov continu à droite qui possède la propriété de Markov forte et admet* μ *comme loi initiale.*

c. Toute fonction de la forme $U_p f$ (f $\mathcal{B}_u$*-mesurable bornée) est presque-borélienne et continue à droite sur tout processus markovien continu à droite* (axiome A_3).

d. Pour toute loi μ, *il existe* un *processus de Markov continu à droite* (Y_t), *admettant* μ *comme loi initiale, tel que toute fonction de la forme* $U_p f$ *soit presque-borélienne et continue à droite sur* (Y_t).

On a alors les implications $c \Rightarrow d \Rightarrow a \Rightarrow b$. *Si les fonctions de la forme* $U_p f$, *où* f *est borélienne, sont presque-boréliennes, ces quatre propriétés sont équivalentes.*

2. PROCESSUS ET SEMI-GROUPES DE HUNT. — Nous supposons vérifiés à partir de maintenant les axiomes A_1 et A_3 (et donc aussi A_2). Un processus markovien continu à droite (Y_t) est dit *quasi-continu à gauche* si, pour toute suite croissante $(T_n)_{n \in \mathbf{N}}$ de temps d'arrêt de la famille $(\mathcal{G}_{t+})$, on a, en posant $T = \lim_n T_n$:

$$\lim_n Y_{T_n} = Y_T \text{ p. s. sur l'ensemble } \{ T < \infty \}.$$

Considérons une fonction de la forme $g = U_p f$; le processus $(e^{-pt} g \circ Y_t)$ est une différence de surmartingales p. s. continues à droite. L'application $s \rightsquigarrow g \circ Y_s(w)$ est donc pourvue de limites à gauche sur l'intervalle $]0, \infty[$, pour presque tout $w \in W$. Nous noterons $(g \circ Y_s)_-(w)$ cette limite. On distinguera cette notation de $g \circ Y_{s-}(w)$, qui représente la valeur de g pour la limite à gauche $Y_{s-}(w)$.

THÉORÈME 2. — *Les quatre propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. Tout processus markovien continu à droite est quasi-continu à gauche (axiome A_4).

b. Pour toute loi μ, *il existe* un *processus markovien continu à droite et quasi-continu à gauche qui admet* μ *comme loi initiale.*

c. Les trajectoires de tout processus markovien continu à droite (Y_t) *vérifient p. s. les propriétés suivantes :* 1° *La limite à gauche* $Y_{s-}(w)$ *existe pour tout* $s \in]0, \infty[$; 2° *Pour chaque fonction* $g = U_p f$ *on a* $(g \circ Y_s)_-(w) = g \circ Y_{s-}(w)$ *pour tout* $s \in]0, \infty[$.

d. Pour toute loi μ *sur* E', *il existe* un *processus markovien continu à droite* (Y_t) *qui admet* μ *comme loi initiale et possède les propriétés ci-dessus.*

On sait que les semi-groupes qui vérifient A_1, A_2-A_3 et A_4 sont appelés semi-groupes de Hunt.

3. PROCESSUS ET SEMI-GROUPES STANDARD. — Nous dirons (d'après Dynkin) que le processus markovien continu à droite (Y_t) est standard si, pour toute suite croissante $(T_n)_{n\in\mathbf{N}}$ de temps d'arrêt de la famille $(\mathcal{G}_{t+})$, on a, en posant $T = \lim_n T_n$:

$$\lim_n Y_{T_n} = Y_T \text{ p. s. sur l'ensemble } \{T < \zeta\}.$$

Désignons par φ_p la fonction $p\,U_p(I_{\{\partial\}})$ — qui est aussi le p-potentiel d'équilibre de l'ensemble $\{\partial\}$ — et par D_n l'ensemble $\{\varphi_p \geq 1-(1/n)\}$. Soit ζ_n le temps d'entrée dans D_n, et soit ζ' le temps d'arrêt défini par

$$\zeta'(w) = \lim_n \zeta_n(w) \quad \text{si l'on a } \zeta_m(w) < \lim_n \zeta_n(w) \text{ pour tout } m;$$

$$\zeta'(w) = +\infty \text{ dans le cas contraire.}$$

THÉORÈME 3. — *Les propriétés suivantes sont équivalentes :*

a. Tout processus markovien continu à droite est standard (axiome A'_4).

b. Pour toute loi μ *sur* E', *il existe un processus markovien continu à droite standard qui admet* μ *comme loi initiale.*

c. Les trajectoires de tout processus markovien continu à droite (Y_t) *vérifient p. s. les propriétés suivantes :* 1° *La limite à gauche* $Y_{s-}(w)$ *existe pour tout* $s\in]0, \zeta'(w)[$; 2° *Pour chaque fonction* $g = U_p f$ *on a* $(g\circ Y_s)_-(w) = g\circ Y_{s-}(w)$ *pour tout* $s\in]0, \zeta'(w)[$; 3° *On a* $\zeta(w) = \lim_n \zeta_n(w)$.

d. Pour toute loi μ, *il existe un processus markovien continu à droite* (Y_t) *qui admet* μ *comme loi initiale et possède les propriétés ci-dessus.*

On peut donc parler de *semi-groupes* standard, puisque le caractère standard est une propriété de tous les processus continus à droite. On peut montrer que le temps d'arrêt ζ' est la « partie accessible » de la durée de vie ζ. Signalons enfin le résultat suivant :

THÉORÈME 4. — *Soit* (Y_t) *un processus standard, soit* g *une fonction de la forme* $U_p f$ *(*f *universellement mesurable bornée) et soit* $(T_n)_{n\in\mathbf{N}}$ *une suite croissante de temps d'arrêt de la famille* $(\mathcal{G}_{t+})$. *On a alors, en posant* $T = \lim_n T_n$:

$$\lim_n g\circ Y_{T_n} = g\circ Y_T \text{ p. s. } \textit{sur l'ensemble } \{T < \infty\}.$$

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) On sous-entend l'expression « admettant (P_t) comme semi-groupe de transition ».

(Institut de Mathématique, Université de Strasbourg, Bas-Rhin.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Remarques sur la structure de la turbulence à proximité d'une paroi.* Note (*) de M. **Michel Coantic**, présentée par M. Maurice Roy.

Utilisation de résultats expérimentaux pour déterminer les coefficients du développement des fluctuations de vitesse et de pression dans la sous-couche visqueuse en fonction de la distance à la paroi.

On appelle « sous-couche visqueuse » la mince couche à la paroi des écoulements turbulents dans laquelle les tensions de viscosité ne sont plus négligeables devant les tensions de Reynolds. On sait que la turbulence de cette zone, loin d'être négligeable, est très intense et joue un rôle prépondérant dans l'équilibre énergétique de l'écoulement et les processus de transfert depuis la paroi. Afin de mieux connaître la structure de cette sous-couche, certains auteurs [(1), (2)] ont utilisé les équations du mouvement et les conditions à la paroi dans une méthode de développements limités qui amène à des conclusions théoriques intéressantes et permet aussi de tirer le meilleur parti des documents expérimentaux [(3), (4)]. Étendant la méthode et utilisant de récentes expériences [(5) à (8)], on peut obtenir des résultats sur les vitesses et la pression turbulentes près de la paroi.

1. *Éléments du problème.* — Le fluide est supposé incompressible et visqueux et sans glissement par rapport à la paroi fixe, étanche et parfaitement plane qui constitue le plan $x\mathrm{O}z$. On admet que le mouvement instantané obéit aux équations de Navier. Malgré les objections que ceci peut soulever, et conformément à une pratique répandue, on admet que le mouvement moyen, stationnaire et parallèle à $\mathrm{O}x$, est homogène dans tout plan parallèle à $x\mathrm{O}z$. Les vitesses sont notées $\overline{\mathrm{U}}+u'$, v', w', la pression p' ; l'indice $_0$ signifie : à la paroi ($y=0$). On admet enfin que toute quantité turbulente ξ' peut être développée au voisinage de la paroi suivant :

$$\xi'(y)=\xi'_0+\left(\frac{\partial\xi'}{\partial y}\right)_0 y+\left(\frac{\partial^2\xi'}{\partial y^2}\right)_0\frac{y^2}{2!}+\left(\frac{\partial^3\xi'}{\partial y^3}\right)_0\frac{y^3}{3!}+\ldots \tag{1}$$

2. *Résultats théoriques et conséquences physiques.* — Les plus significatives des relations obtenues sont les suivantes :

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial y}\right)_0=0; \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}\right)_0=\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial p'}{\partial x}\right)_0 \tag{3}$$

(et les résultats correspondants pour v' et w');

$$\left(\frac{\partial^3 u'}{\partial x\partial y^2}\right)_0=\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial^2 p'}{\partial x^2}\right)_0 \tag{4}$$

(et les résultats correspondants pour v' et w');

(5) $$\left(\frac{\partial^2 p'}{\partial x^2}\right)_0+\left(\frac{\partial^2 p'}{\partial y^2}\right)_0+\left(\frac{\partial^2 p'}{\partial z^2}\right)_0=0+\ldots y^2+\ldots;$$

(6) $$\overline{u'^2}=\overline{\left(\frac{\partial u'}{\partial y}\right)_0^2}y^2+\frac{1}{\mu}\overline{\left(\frac{\partial u'}{\partial y}\frac{\partial p'}{\partial x}\right)_0}y^3+\left\{\frac{1}{3}\overline{\left(\frac{\partial u'}{\partial y}\frac{\partial^3 u'}{\partial y^3}\right)_0}+\frac{1}{4\mu^2}\overline{\left(\frac{\partial p'}{\partial x}\right)_0^2}\right\}y^4+\ldots y^5+\ldots;$$

(7) $$\overline{v'^2}=\frac{1}{4\mu^2}\overline{\left(\frac{\partial p'}{\partial y}\right)_0^2}y^4+\frac{1}{6\mu^2}\overline{\left(\frac{\partial p'}{\partial y}\frac{\partial^2 p'}{\partial y^2}\right)_0}y^5+\ldots y^6+\ldots;$$

(8) $$\overline{u'v'}=\frac{1}{2\mu}\overline{\left(\frac{\partial u'}{\partial y}\frac{\partial p'}{\partial y}\right)_0}y^3+\left\{\frac{1}{4\mu^2}\overline{\left(\frac{\partial p'}{\partial x}\frac{\partial p'}{\partial y}\right)_0}+\frac{1}{6\mu}\overline{\left(\frac{\partial u'}{\partial y^2}\frac{\partial^2 p'}{\partial y^2}\right)_0}\right\}y^4+\ldots y^5+\ldots;$$

(9) $$\overline{p'_0 u'}=\overline{\left(p'\frac{\partial u'}{\partial y}\right)_0}y+\frac{1}{6}\overline{\left(p'\frac{\partial^3 u'}{\partial y^3}\right)_0}y^3+\ldots y^4+\ldots;$$

(10) $$\overline{p'_0 v'}=\frac{1}{2\mu}\overline{\left(p'\frac{\partial p'}{\partial y}\right)_0}y^2+\frac{1}{6\mu}\overline{\left(p'\frac{\partial^2 p'}{\partial y^2}\right)_0}y^3+\ldots y^4+\ldots;$$

(11) $$R_{p_0p_0}(x)=1-\frac{\overline{\left(\frac{\partial p'}{\partial x}\right)_0^2}}{\overline{p_0'^2}}\frac{x^2}{2}+\ldots=1-\frac{\mu^2}{\overline{p_0'^2}}\overline{\left(\frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}\right)_0^2}\frac{x^2}{2}+\ldots;$$

(12) $$R_{p_0p}(y)=1-\left\{\frac{\overline{\left(\frac{\partial p'}{\partial y}\right)_0^2}}{\overline{p_0'^2}}-\frac{\left(\frac{\partial\overline{p'^2}}{\partial y}\right)_0^2}{4(\overline{p_0'^2})^2}\right\}\frac{y^2}{2}+\ldots$$
$$=1-\left\{\frac{\mu^2}{\overline{p_0'^2}}\overline{\left(\frac{\partial^2 v'}{\partial y^2}\right)_0^2}-\left[\frac{\mu^2}{\overline{p_0'^2}}\left[\overline{\left(\frac{\partial u'}{\partial y}\frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}\right)_0}+\overline{\left(\frac{\partial w'}{\partial y}\frac{\partial^2 w'}{\partial y^2}\right)_0}\right]\right]^2\right\}\frac{y^2}{2}+\ldots;$$

(13) $$\overline{p'^2}=\overline{p_0'^2}+2\overline{\left(p'\frac{\partial p'}{\partial y}\right)_0}y+\left\{\overline{\left(\frac{\partial p'}{\partial x}\right)_0^2}+\overline{\left(\frac{\partial p'}{\partial y}\right)_0^2}+\overline{\left(\frac{\partial p'}{\partial z}\right)_0^2}\right\}y^2+\ldots$$
$$=\overline{p_0'^2}+2\mu^2\left\{\overline{\left(\frac{\partial u'}{\partial y}\frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}\right)_0}+\overline{\left(\frac{\partial w'}{\partial y}\frac{\partial^2 w'}{\partial y^2}\right)_0}\right\}y$$
$$+\mu^2\left\{\overline{\left(\frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}\right)_0^2}+\overline{\left(\frac{\partial^2 v'}{\partial y^2}\right)_0^2}+\overline{\left(\frac{\partial^2 w'}{\partial y^2}\right)_0^2}\right\}y^2+\ldots;$$

(14) $$\overline{p'v'}=\frac{1}{2\mu}\overline{\left(p'\frac{\partial p'}{\partial y}\right)_0}y^2+\left\{\frac{1}{6\mu}\overline{\left(p'\frac{\partial^2 p'}{\partial y^2}\right)_0}+\frac{1}{2\mu}\overline{\left(\frac{\partial p'}{\partial y}\right)_0^2}\right\}y^3+\ldots$$
$$=\frac{\mu}{2}\left\{\overline{\left(\frac{\partial u'}{\partial y}\frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}\right)_0}+\overline{\left(\frac{\partial w'}{\partial y}\frac{\partial^2 w'}{\partial y^2}\right)_0}\right\}y^2$$
$$+\frac{\mu}{6}\left\{\overline{\left(\frac{\partial^2 u'}{\partial y^2}\right)_0^2}+\overline{\left(\frac{\partial^2 w'}{\partial y^2}\right)_0^2}+3\overline{\left(\frac{\partial^2 v'}{\partial y^2}\right)_0^2}\right\}y^3+\ldots.$$

Physiquement, ces relations, qui expriment naturellement l'étroite liaison existant entre le champ des vitesses et celui des pressions, font ressortir les variations très différentes des diverses inconnues dans la sous-couche (par exemple, $\overline{p'^2}$ reste fini et $\overline{v'^2}$ est un infiniment petit du 4e ordre) et des propriétés particulières : à tout instant le laplacien de la fluctuation de pression est nul à la paroi, la dérivée seconde de $\overline{p'^2}$ est positive et non nulle.

3. *Estimation des coefficients.* — Les résultats expérimentaux [(3) à (8)], convenablement utilisés, permettent d'estimer la plupart des coefficients qui précèdent. Pour rapporter les grandeurs à des échelles physiques conférant une validité générale, soumise cependant à certaines restrictions, on utilisera ici selon un procédé courant les échelles basées sur la tension de frottement à la paroi : τ_0. Nous affecterons du signe $^+$ les vitesses rapportées à la « vitesse de frottement » $U_\tau = \sqrt{\tau_0/\rho}$, la pression à τ_0 et les distances à la distance de frottement ν/U_τ. Les mesures de vitesses [(3), (4)] donnent :

$$(15)\qquad \overline{\left(\frac{\partial u^+}{\partial y^+}\right)_0^2} \# 9.10^{-2}, \qquad \overline{\left(\frac{\partial w^+}{\partial y^+}\right)_0^2} \# 52.10^{-4}, \qquad \overline{\left(\frac{\partial p^+}{\partial y^+}\right)_0^2} = \overline{\left(\frac{\partial^2 v^+}{\partial y^{+2}}\right)_0^2} \# 25.10^{-5};$$

$$(16)\qquad \overline{\left(\frac{\partial u^+}{\partial y^+}\frac{\partial p^+}{\partial y^+}\right)_0} = \overline{\left(\frac{\partial u^+}{\partial y^+}\frac{\partial^2 v^+}{\partial y^{+2}}\right)_0} = \overline{\left(\frac{\partial u^+}{\partial y^+}\frac{\partial^2 w^+}{\partial y^+\partial z^+}\right)_0} \# -216.10^{-5};$$

$$(17)\qquad \begin{cases} \overline{\left(\frac{\partial u^+}{\partial y^+}\frac{\partial p^+}{\partial x^+}\right)_0} = \overline{\left(\frac{\partial u^+}{\partial y^+}\frac{\partial^2 u^+}{\partial y^{+2}}\right)_0} \# 0, \qquad \overline{\left(\frac{\partial w^+}{\partial y^+}\frac{\partial p^+}{\partial z^+}\right)_0} = \overline{\left(\frac{\partial w^+}{\partial y^+}\frac{\partial^2 w^+}{\partial y^{+2}}\right)_0} \# 0, \\ \overline{\left(\frac{\partial p^+}{\partial y^+}\frac{\partial^2 p^+}{\partial y^{+2}}\right)_0} = \overline{\left(\frac{\partial^2 v^+}{\partial y^{+2}}\frac{\partial^3 v^+}{\partial y^{+3}}\right)_0} \# 0; \end{cases}$$

$$(18)\qquad \overline{\left(\frac{\partial u^+}{\partial y^+}\frac{\partial^3 u^+}{\partial y^{+3}}\right)_0} < 0, \qquad \overline{\left(\frac{\partial w^+}{\partial y^+}\frac{\partial^3 w^+}{\partial y^{+3}}\right)_0} < 0.$$

Les mesures de pression : intensités (8), corrélations spatiales (et temporelles transformées en spatiales) [(5), (7)], corrélations avec la vitesse (6) donnent, sous réserve d'une certaine marge d'incertitude expérimentale :

$$(19)\qquad \begin{cases} \overline{p_0^{+2}} \# 9, \qquad \overline{\left(\frac{\partial p^+}{\partial x^+}\right)_0^2} = \overline{\left(\frac{\partial^2 u^+}{\partial y^{+2}}\right)_0^2} \# 45.10^{-6}, \\ \overline{\left(\frac{\partial p^+}{\partial z^+}\right)_0^2} = \overline{\left(\frac{\partial^2 w^+}{\partial y^{+2}}\right)_0^2} \quad \text{du même ordre}; \end{cases}$$

$$(20)\qquad \begin{cases} \overline{\left(p^+\frac{\partial p^+}{\partial y^+}\right)_0} = \overline{\left(\frac{\partial u^+}{\partial y^+}\frac{\partial p^+}{\partial x^+}\right)_0} + \overline{\left(\frac{\partial w^+}{\partial y^+}\frac{\partial p^+}{\partial z^+}\right)_0} \# 0, \qquad \overline{\left(p^+\frac{\partial u^+}{\partial y^+}\right)_0} > 0, \\ \overline{\left(p^+\frac{\partial^2 p^+}{\partial y^{+2}}\right)_0} = \overline{\left(\frac{\partial p^+}{\partial x^+}\right)_0^2} + \overline{\left(\frac{\partial p^+}{\partial z^+}\right)_0^2} \# 9.10^{-5}. \end{cases}$$

4. *Indications sur la structure de la turbulence.* — Dans l'état actuel de l'expérimentation, il semble qu'on puisse, en conséquence de l'étude résumée ci-dessus, dégager les conclusions suivantes (révisables avec les progrès expérimentaux) sur le phénomène au voisinage de la paroi :

— les intensités de turbulence suivant Ox et Oz sont finies et voisines de 30 et 7 %;

— les corrélations entre certaines des dérivées successives de la vitesse et de la pression sont nulles (17) ou négatives [(16), (18)];

— la dissipation turbulente est finie et de l'ordre de 9,5 % de la dissipation du mouvement moyen;

— des efforts instantanés de frottement visqueux s'exercent suivant les directions Ox et Oz, leur écart-type atteint 30 et 7 % de τ_0;

— le coefficient de corrélation entre u' et v' garde une valeur constante de l'ordre de — 0,45, et la tension turbulente $\overline{u'v'}$ varie comme y^3;

— la corrélation entre p' et $\partial p'/\partial y$ est nulle, et la corrélation entre p' et $\partial^2 p'/\partial y^2$ positive;

— on a : $\overline{p^{+2}} \# 9 + 34.10^{-5} y^{+2} + \ldots$ et $R_{p_0 p}(y^+) \# 1 - 14.10^{-6}.y^{+2} + \ldots$; par conséquent, *les fluctuations de pression restent, dans toute la sous-couche, pratiquement identiques à celles qui règnent à la paroi.*

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) A. A. Townsend, *The structure of turbulent shear flow*, Cambridge University Press, 1956.

(2) W. Szablewski, *Z. A. M. M.*, 38, 1958, p. 77.

(3) J. Laufer, *N. A. C. A.*, Techn. Note 2.954, 1953.

(4) P. S. Klebanoff, *N. A. C. A.*, Techn. Note 3.178, 1954.

(5) W. W. Willmarth et C. E. Wooldridge, University of Michigan, O. R. A. Report 02920-1-T, 1962.

(6) C. E. Wooldridge et W. W. Willmarth, University of Michigan, O. R. A. Report 02920-2-T, 1962.

(7) M. K. Bull, *A.G.A.R.D.*, Report 455, 1963.

(8) G. M. Corcos, *J. Fluid Mech.*, 18, part 3, 1964, p. 353.

(*Institut de Mécanique statistique de la Turbulence, 12, avenue du Général Leclerc, Marseille, 3e.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'écoulement d'Alfvén en présence des profils minces.* Note (*) de M. **Lazare Dragoş**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons étudié (¹), dans le cadre de la théorie linéarisée, l'écoulement d'un fluide incompressible à conductivité électrique arbitraire, en présence de profils minces. Nous avons obtenu la solution à l'aide d'intégrales de Fourier, en mettant en évidence la partie rotationnelle et celle potentielle du champ des vitesses et du champ magnétique. Comme nous l'avons déjà remarqué, la représentation obtenue n'est plus valable dans le cas des champs alignés à l'infini et dans l'hypothèse que la vitesse du fluide est égale (à l'infini) à la vitesse d'Alfvén $U_\infty = H_\infty \sqrt{\mu_e/4\pi\rho}$ $(m = 1)$. Le but de cette Note est de faire une étude de ce cas.

1. Dans les conditions du problème de (¹), en conservant les mêmes notations, il faut intégrer le système

$$(1) \qquad \operatorname{div} \vec{v} = 0, \qquad \frac{\partial \vec{v}}{\partial x} = -\operatorname{grad} p + \frac{\partial \vec{h}}{\partial x} - \operatorname{grad} h_x;$$

$$(2) \qquad \operatorname{div} \vec{h} = 0, \qquad \frac{\partial \vec{h}}{\partial x} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial x} + \frac{1}{R_M} \Delta \vec{h};$$

$$(3) \qquad \lim_{|r| \to \infty} \left(\vec{v}, \vec{h}, p, \xi, \omega\right) = 0, \qquad r^2 = x^2 + y^2$$

dans le domaine occupé par le fluide [l'extérieur du profil d'équation $y = Y(x)$, $-1 \leq x \leq 1$] en tenant compte de l'équation de Maxwell $\operatorname{rot} \vec{h} = R_M \vec{J} = \xi \vec{e}_3$ et de la loi d'Ohm qui se réduit à $J_2 = h_y - v$, $J_x = J_y = 0$.

La projection de la seconde équation de (1) sur l'axe Ox (respectivement sur Oy) donne [en tenant compte de (3)] $u = -p$ (respectivement $\omega = \xi$). En appliquant l'opérateur *rot* aux secondes équations de (1) et (2) on déduit que $\Delta\omega = \Delta\xi = 0$, donc le tourbillon est une fonction harmonique.

Pour déterminer le champ des vitesses, il faut intégrer le système

$$(4) \qquad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \qquad \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} = \omega.$$

Les équations (4) sont vérifiées si l'on prend $u = -\partial F/\partial y$, $v = \partial F/\partial x$, la fonction $F(x, y)$ satisfaisant à l'équation $\Delta F = \omega$ ou $\Delta\Delta F = 0$.

En utilisant la représentation de Goursat pour les fonctions biharmoniques, $F(x, y) = \operatorname{Re}[\bar{z}\varphi(z) + \chi(z)]$, avec $\varphi(z)$ et $\chi(z)$ holomorphes à l'extérieur du profil, on a

$$(5) \qquad w = v - iu = \varphi + z\overline{\varphi'} + \overline{\psi}, \qquad \psi(z) = \chi'(z).$$

Pour déterminer le champ magnétique, on a un système semblable à (4); on aura donc

$$h = h_y - ih_x = \varphi^* + z\overline{\varphi^{*\prime}} + \overline{\chi^{*\prime}}, \tag{6}$$

avec $\varphi^*(z)$ et $\chi^*(z)$ holomorphes à l'extérieur du profil, et telles que h s'annule à l'infini. Un calcul simple donne

$$\omega = \xi = \Delta F = \Delta F^* = 4\,\mathrm{Re}\,\varphi'(z) = 4\,\mathrm{Re}\,\varphi^{*\prime}(z). \tag{7}$$

Vu l'uniformité des fonctions, il résulte $\varphi^* = \varphi + iC_1 z + \Gamma$ avec C_1 constante réelle, Γ constante complexe. Notons $\psi^* = \chi^{*\prime}(z) + \bar{\Gamma}$. On obtient, de la loi d'Ohm $\xi = R_M(h_y - v)$ de la même manière, $\psi^* = (4\varphi'/R_M) + \psi - iC$, donc le champ magnétique (6) prend la forme

$$h = h_y - ih_x = \varphi + \left(z + \frac{4}{R_M}\right)\overline{\varphi'} + \overline{\psi} + iC, \qquad C \text{ réel.} \tag{8}$$

2. *Conditions aux limites.* — Supposons qu'il y ait des courants de surface dans le profil; soit $\theta(t)$, $-1 \leq t \leq 1$ la densité superficielle du courant suivant l'axe Oz. La composante tangentielle aura un saut $[h_x] = R_M\theta(t)$, et la composante normale sera continue $[h_y] = 0$ sur le profil. Il faut donc déterminer la fonction $h(z)$, holomorphe dans le plan complexe moins la coupure $[-1, +1]$, prolongeable par continuité sur l'intrados et l'extrados du profil $[-1, +1]$ (à l'exception possible des extrémités, où l'on supposera l'évaluation $|h(z)| < \mathrm{Cte}\,|z+1|^{-\alpha}$, $0 \leq \alpha < 1$) dont les valeurs limite vérifient

$$h_+(t) - h_-(t) = -iR_M\theta(t), \qquad -1 \leq t \leq 1. \tag{9}$$

La fonction $h(z)$ doit s'annuler à l'infini d'après (3). On suppose que $\theta(t)$ vérifie localement une condition de Hölder sur $(-1, +1)$ et qu'elle s'annule aux extrémités. On peut admettre aussi le cas où $\theta(t) = \theta^*(t)\,(t \pm 1)^{-\alpha}$, $0 \leq \alpha < 1$ aux extrémités, $\theta^*(t)$ étant höldérienne. Dans les deux cas la solution du problème est ([3])

$$h(z) = h_y - ih_x = \frac{R_M}{2\pi}\int_{-1}^{+1}\frac{\theta(t)\,dt}{z - t}, \tag{10}$$

d'où il résulte que seulement les courants de surface induisent un champ magnétique de perturbation. En passant à la limite, et en utilisant les formules de Plemelj, on a les relations

$$h_+(t) = \frac{iR_M}{2}\theta(t) + \frac{R_M}{2\pi}\int_{-1}^{+1}\frac{\theta(x)\,dx}{t - x}, \qquad h_-(t) = -\frac{iR_M}{2}\theta(t) + \frac{R_M}{2\pi}\int_{-1}^{+1}\frac{\theta(x)\,dx}{t - x} \tag{11}$$

valables aussi pour les extrémités lorsque $\theta(1) = \theta(-1) = 0$.

En ce qui concerne le champ des vitesses (5), en tenant compte de (8), on a

$$4\varphi'(z) = R_M(\bar{h} - (v + iu)).$$

Par un passage à la limite ($z \to t$, t point du profil) et vu la condition à la limite

$$\vec{v}.\vec{n} = 0 \Rightarrow v(x, \pm 0) = Y'(x), \qquad -1 \leq x \leq 1,$$

ainsi que (11), on obtient

$$(12) \qquad \begin{cases} \operatorname{Re}\varphi'_+(t) = \operatorname{Re}\varphi'_-(t) = f(t), & -1 \leq t \leq 1, \\ f(t) = \dfrac{R_M}{4}\left[\dfrac{R_M}{2\pi}\displaystyle\int_{-1}^{+1}\dfrac{\theta(x)\,dx}{t-x} - Y'(t)\right]. \end{cases}$$

Il faut donc trouver une fonction $\varphi'(z)$ holomorphe à l'extérieur du profil, vérifiant la condition (12) et s'annulant à l'infini [(7), (3)]. La solution de ce problème, d'après [(2), (3)] et application du théorème de Kutta-Joukowsky est

$$(13) \qquad \begin{cases} \varphi'(z) = \dfrac{1}{\pi i}\sqrt{(z+1)(z-1)}\displaystyle\int_{-1}^{+1}\dfrac{f(t)}{\sqrt{(t+1)(t-1)}}\dfrac{dt}{t-z}, \\ \displaystyle\int_{-1}^{+1}\dfrac{f(t)\,dt}{\sqrt{(t+1)(t-1)}} = 0. \end{cases}$$

L'intégrale étant prise en valeur principale au sens de Cauchy a un sens si $Y'(t)$ vérifie une condition de Hölder. La condition à l'infini impose la seconde relation de (13), ce qui impose certaines restrictions aux fonctions $\theta(t)$ et $Y'(t)$. Cela revient à ce que, pour un profil donné, on peut déterminer un courant de surface tel que le mouvement induit par la présence du profil ait une vitesse finie aux deux extrémités, et réciproquement pour une densité de courant donnée, on peut trouver un profil tel que l'écoulement vérifie la condition de Kutta-Joukowsky.

Remarquons que si l'on suppose seulement que $\varphi'(z)$ soit borné sur le bord d'attaque, alors la solution du problème (12) est

$$(14) \qquad \varphi'(z) = \frac{1}{\pi i}\sqrt{\frac{z+1}{z-1}}\int_{-1}^{+1}\sqrt{\frac{t-1}{t+1}}\frac{f(t)\,dt}{t-x}.$$

Cette solution s'annule à l'infini quelles que soient $Y'(t)$ et $\theta(t)$.

La fonction $\varphi'(z)$ étant déterminée, de (8) et de (10) on trouve $\psi(z)$, de (5) le champ des vitesses et de $p = -u$ la pression et les forces aérodynamiques.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) L. Dragoş, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 13, 1963, p. 262-278.

(2) C. Iacob, *Introd. Math. Mech. Fluides*, Éd. Acad. R. P. R.; Gauthier-Villars, Bucarest et Paris, 1959, p. 201-203.

(3) N. I. Mouskhélichvili, *Équations intégrales singulières* (en russe), Moscou, chap. IV, § 78 et 91, 1962; en anglais, Groningen, 1953.

(*Université de Bucarest, Faculté de Mathématique et de Mécanique.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur la stabilité asymptotique d'un système échantillonné non linéaire à partie continue du premier ordre.* Note (*) de MM. **Pierre Vidal** et **François Laurent**, transmise par M. Louis Néel.

Étude de la stabilité d'une chaîne de régulation échantillonnée comportant une non-linéarité fonction de l'amplitude; les résultats basés sur une communication antérieure [1] utilisent la contribution de la régulation à l'état du système à un instant d'échantillonnage donné. Étude de la stabilité des oscillations libres d'un tel système échantillonné et application des résultats obtenus à une chaîne de régulation à modulation de largeur des impulsions [2].

Définitions. — Le schéma du système est représenté sur la figure 1. T_e est la période d'échantillonnage, T la constante de temps du filtre de premier ordre.

Posons $D = e^{-T_e/T}$, $0 < D < 1$.

Si y_n est la sortie du système à l'instant nT_e, la contribution de la valeur initiale à l'instant $(n+1)T_e$ est $y_n D$.

Appelons $K(\varepsilon_n)$ la contribution de la régulation (elle dépend du filtre, de l'échantillonneur et de la non-linéarité).

Domaine de stabilité asymptotique. — La supposition $s = 0$ ne modifie pas les conditions de stabilité. En tenant compte des définitions précédentes, l'équation aux différences finies régissant l'état du système s'écrit

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n D - K(\varepsilon_n) = \varepsilon_n\left(D - \frac{K(\varepsilon_n)}{\varepsilon_n}\right). \tag{1}$$

La condition de stabilité asymptotique présentée dans une communication antérieure [1] s'exprime par la relation

$$\left|D - \frac{K(\varepsilon_n)}{\varepsilon_n}\right| < 1. \tag{2}$$

Le domaine suffisant de stabilité asymptotique représenté par la zone non hachurée (*fig.* 2) dans le plan $K(\varepsilon_n)$, ε_n est limité par les droites D_1 et D_2 d'équation

$$\begin{cases} K(\varepsilon_n) = (-1 + D)\,\varepsilon_n & (D_1), \\ K(\varepsilon_n) = (1 + D)\,\varepsilon_n & (D_2). \end{cases} \tag{3}$$

Dans le cas où $K(\varepsilon_n) = -K(-\varepsilon_n)$, la condition (2) est nécessaire et suffisante.

Oscillations libres du système en supposant $K(\varepsilon_n) = -K(-\varepsilon_n)$. — L'équation (1) régissant le système de la figure 1 peut être mise sous deux formes remarquables

$$\varepsilon_{n+1} = -\varepsilon_n + [(1 + D)\,\varepsilon_n - K(\varepsilon_n)], \tag{4}$$

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n + [(-1 + D)\,\varepsilon_n - K(\varepsilon_n)]. \tag{5}$$

Les équations (4) et (5) mettent en évidence la possibilité, soit de réponse plate ou d'instabilité, soit d'oscillations d'ordre 1, si ε_0 est respectivement solution de

$$(-1+D)\,\varepsilon_0 - K(\varepsilon_0) = 0,$$
$$(\;\;1+D)\,\varepsilon_0 - K(\varepsilon_0) = 0.$$

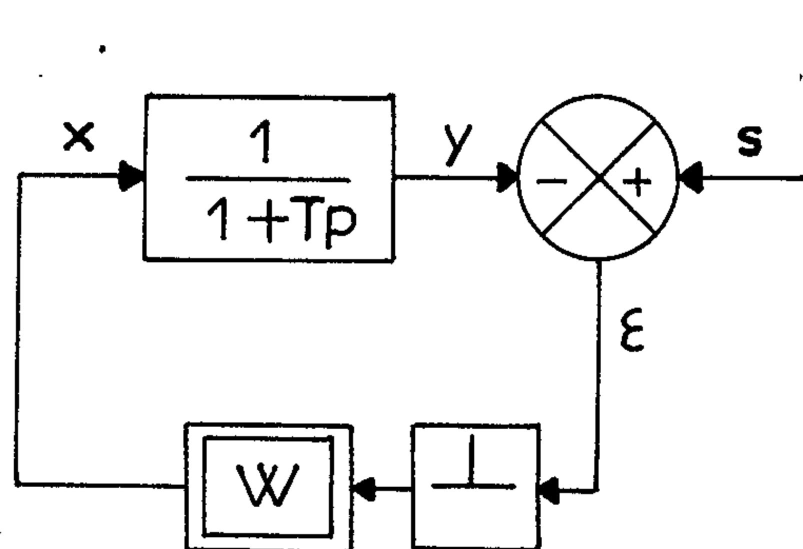


Fig. 1.

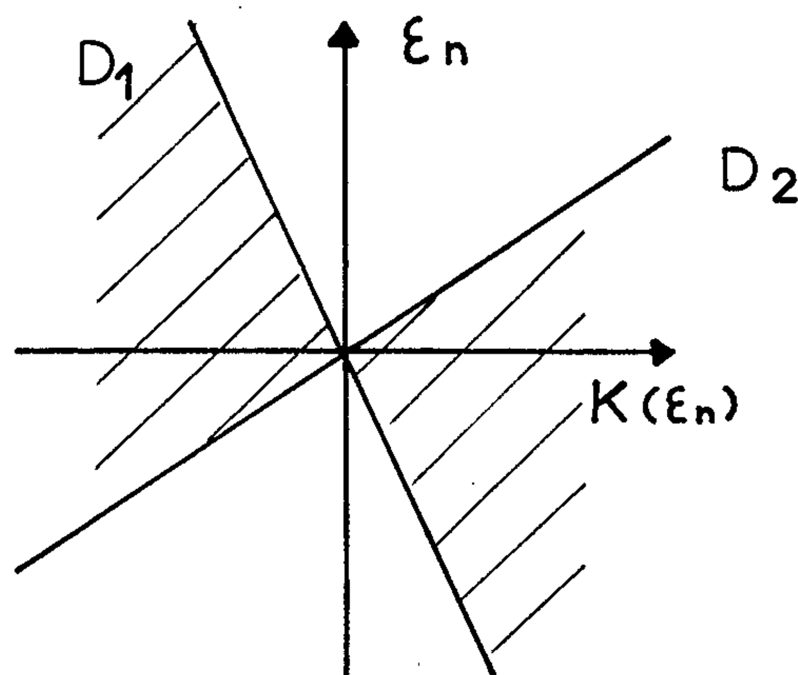


Fig. 2.

Les oscillations sont définies par les points d'intersection A_i de la courbe $K(\varepsilon_n)$ avec les frontières D_1 et D_2 du domaine de stabilité. La translation amenant un point A_i à l'origine des coordonnées permet

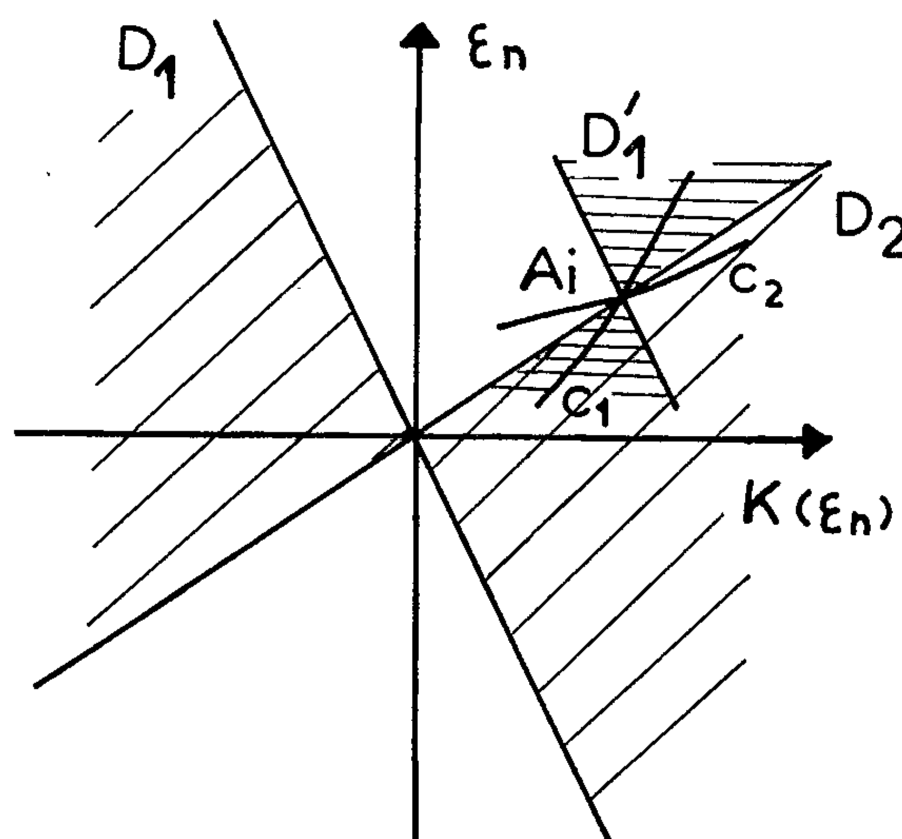


Fig. 3.

d'étudier la stabilité de l'oscillation libre (définie par A_i), de manière analogue à la stabilité asymptotique du système. Cette étude est présentée graphiquement figure 3; C_1 amène des oscillations limites stables tandis que celles dues à C_2 sont instables.

La courbe $K(\varepsilon_n)$ permet souvent de conclure que les oscillations ainsi mises en évidence sont les seules possibles.

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE SUR CALCULATRICE NADAC 20. — Nous donnons quatre exemples illustrant les divers types d'oscillations ($\alpha > 0$) :

$K(\varepsilon_n) = \alpha$ signe (ε_n) : oscillations stables d'ordre 1;

$K(\varepsilon_n) = -\alpha$ signe (ε_n) : réponse plate;

$K(\varepsilon_n) = \alpha\,\varepsilon_n^3$: oscillations instables d'ordre 1;

$K(\varepsilon_n) = -\alpha\,\varepsilon_n^3$: séparatrice.

APPLICATIONS A LA MODULATION DE LARGEUR DES IMPULSIONS. — *Détermination de la courbe* $K(\varepsilon_n)$ (*fig.* 5) : Les impulsions fournies par W apparaissent figure 4, elles sont limitées par $k\varepsilon_+$, d'où

$$K(\varepsilon_n) = A\left(e^{k\frac{\varepsilon_n}{T}} - 1\right)D \qquad \text{pour} \quad \varepsilon_n \leqq \varepsilon_+,$$

$$K(\varepsilon_n) = A\left(e^{k\frac{\varepsilon_n}{T}} - 1\right)D \qquad \text{pour} \quad \varepsilon_n \geqq \varepsilon_+.$$

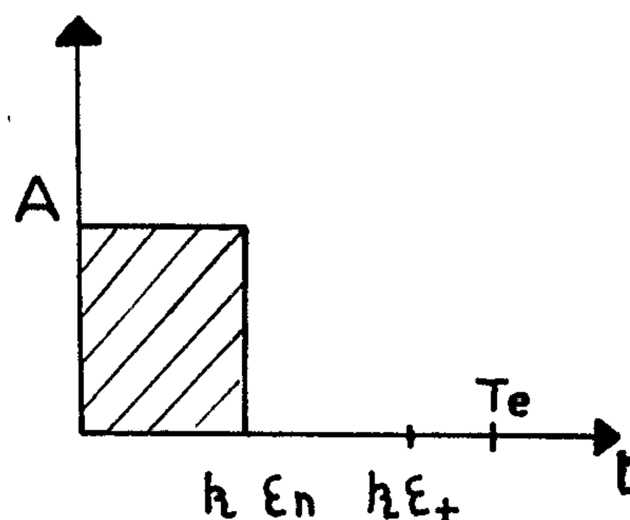


Fig. 4.

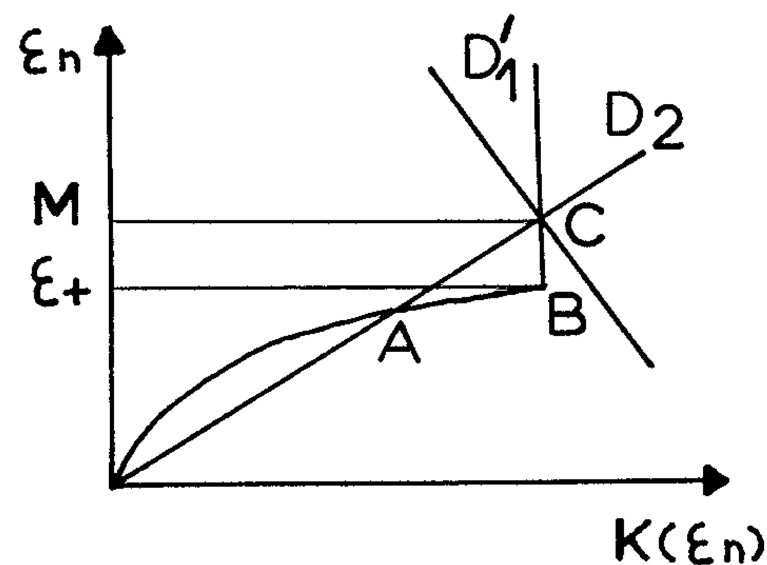


Fig. 5.

Stabilité globale : La courbe $K(\varepsilon_n)$ doit être contenue par le domaine de stabilité, c'est-à-dire

$$k > \frac{1+D}{AD}\,\frac{k\varepsilon_+}{e^{k\frac{\varepsilon_+}{T}} - 1}.$$

Stabilité asymptotique : Il faut $\varepsilon_n < \varepsilon_0$ avec

$$k < \frac{T}{\varepsilon_0}\operatorname{Log}\left[1 + \frac{1+D}{DA}\,\varepsilon_0\right].$$

Oscillations libres : Les oscillations stables d'amplitude $M = A\,(e^{k\varepsilon_+/T} - 1)\,D/(1+D)$ sont les seules possibles si elles existent. Supposons une autre oscillation, elle ne peut comporter une valeur moyenne nulle, ce cas ayant déjà été étudié. Il y a donc passage du domaine d'instabilité au domaine de stabilité. Si le point représentatif de l'erreur à un instant

donné se trouve dans la zone ABC, aux instants suivants il converge vers C d'après notre critère de stabilité, et seule l'oscillation stable décrite précédemment existe.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) S. WEGRZYN et P. VIDAL, *Bull. Acad. Polon. Sc., Série des Sciences techniques*, 11, n° 1, 1963.

(2) Y. SEVELY et P. VIDAL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3185.

(Laboratoire d'Automatique de l'Institut Électromécanique, 14, boulevard Louis-XIV, Lille, Nord.)

AUTOMATIQUE. — *Sur un optimum de transmittance de filtre, en vue de son application à une boucle d'asservissement.* Note (*) de MM. **Léon Crémille** et **André Martinot-Lagarde**, transmise par M. Léopold Escande.

Sont examinées, pour une transmittance inverse en polynome, ou en fraction rationnelle, les possibilités de réaliser à basse fréquence, sensiblement, un module constant et un déphasage proportionnel à la fréquence, tout en conservant une réponse acceptable à un échelon.

1. Pour un filtre linéaire, mais en pensant à une boucle d'asservissement, nous examinons comment se rapprocher de l'optimum consistant à fournir une sortie $y = y(t)$ voisine de l'entrée $x = x(t)$, quand il est imposé que la transmittance $W(p)$ du filtre est une fraction rationnelle, pour l'entrée en échelon $x = x_0 U(t)$, ou l'entrée en signal progressif, que nous définissons par $x = 0$ pour $t \leqq 0$ et $x(t)$ égal à une intégrale de Fourier tronquée (c'est-à-dire avec pulsation bornée, $|\omega| < \omega_0 < +\infty$).

Cette étude sera algébrique. Elle comparera seulement des transmittances ne se ramenant pas l'une à l'autre par une similitude physique : nous prenons égaux à 1 le gain $|W|$ pour $\omega = 0$ et le temps de retard asymptotique pour une entrée en rampe $x = kt U(t)$. Chaque type de transmittance sera désigné par $[n; n']$, où n et n' sont respectivement les degrés des polynomes du dénominateur et du numérateur de $W(p)$.

2. Dans le cas du signal progressif, on se rapproche de l'optimum ([2]) en réalisant, dans un intervalle $(0, \omega_1)$ contenant $(0, \omega_0)$, une condition de gain et une condition de phase,

$$(g) \qquad |W| \cong 1,$$
$$(f) \qquad \text{arc}\, W \cong -\tau_1 \omega;$$

en effet, on sait réaliser un gain à peu près constant, mais on ne sait pas réaliser $|\text{arc} W|$ très petit; du moins la condition (f) décale dans le temps sensiblement de la même quantité les vibrations composantes de $x(t)$.

Pour un signal progressif, il suffit de considérer la transmittance au sens de l'intégrale de Fourier; ainsi $p = j\omega$.

Pour le type $[2; 0]$, c'est-à-dire pour la transmittance inverse

$$(1) \qquad Z(p) \equiv \frac{1}{W(p)} = 1 + p + bp^2,$$

l'optimum est classique : il vient

$$(2) \qquad |Z|^2 \equiv 1 + g_1\omega^2 + g_2\omega^4 + \ldots = 1 + (1 - 2b)\,\omega^2 + \ldots,$$

$$(3) \qquad \tau \equiv \frac{\text{arc}\, Z}{\omega} \equiv 1 + f_1\omega^2 + f_2\omega^4 + \ldots = 1 + \left(b - \frac{1}{3}\right)\omega^2 + \ldots,$$

d'où la condition

(4) $$b = \frac{1}{2}$$

pour annuler le deuxième terme de $|Z|^2$. Elle se trouve heureusement en même temps ([3]) rendre assez petit le deuxième terme de τ.

3. On sait que la transmittance (1)-(4) est aussi un optimum pour l'entrée en échelon : (1)-(4) entraîne un coefficient de dépassement

(5) $$\eta = \frac{y_{\max} - x_0}{x_0}$$

usuellement acceptable, $\eta = 0{,}043$, et un minimum pour le temps de réponse T_ε à ε près pour $\varepsilon > \eta$ ([1]); par exemple, $T_\varepsilon = 2$ si $\varepsilon = 0{,}05$; le temps caractéristique T_m au bout duquel on obtient le premier maximum vaut $T_m = 3{,}2$.

4. Les conditions (*g*) et (*f*) sont évidemment remplies dans l'intervalle $(0, +\infty)$ par la fonction exponentielle

(6) $$Z(p) = \exp(\tau_1 p)$$

mais ce n'est pas un optimum quand on veut éliminer le bruit d'entrée.

On remarque, de plus, que le développement limité en polynome de (6), qui redonne (1)-(4) pour $n = 2$, est inutilisable pour $n > 2$: les parties réelles des racines du polynome croissent avec n; alors le temps de réponse augmente : puis, pour $n \geqq 5$, il y a au moins une racine à partie réelle positive, donc instabilité (en tous cas pour $n \leqq 9$).

Nous laissons de côté ici les transmittances où l'on réalise un gain toujours égal à 1 en prenant une fraction dont le dénominateur est tel polynome D et le numérateur la quantité imaginaire conjuguée ([5]) : élémentairement, on annule les premiers coefficients f_i dans l'expression du temps τ correspondant à D; pour $n = 2$, il vient $b = 1/3$ selon (3).

5. Pour le type $[n; 0]$, P. Naslin ([4]) a proposé une généralisation directe de (4); nous en proposons une autre, applicable au type général $[n; n']$, en remontant aux conditions (*g*) et (*f*).

6. Pour le type $[n; 0]$, il reste, après les conventions du paragraphe 1, $n - 1$ coefficients à déterminer dans Z; on peut alors annuler $n - 1$ termes dans le développement de $|Z|^2$, d'où

(7) $$|Z|^2 = 1 + g_n \omega^{2n}.$$

Il vient les polynomes P :

(P) $$\begin{cases} P_3(p) = 1 + p + \frac{1}{2}p^2 + 0{,}125p^3, \\ P_4(p) = 1 + p + \frac{1}{2}p^2 + 0{,}1465p^3 + 0{,}0215p^4, \\ P_5(p) = 1 + p + \frac{1}{2}p^2 + 0{,}1546p^3 + 0{,}0296p^4 + 0{,}00285p^5; \end{cases}$$

selon (7), quand n augmente, la condition (*g*) est satisfaite avec une meilleure approximation. Il se trouve qu'il en est de même pour la condition (*f*).

7. Par contre, pour un échelon, la réponse donnée par les polynomes P devient moins bonne quand n augmente : le dépassement η augmente, ce qui est sans doute lié au fait que le gain $1/|Z|$ décroît plus vite quand ω dépasse 1; cependant le temps caractéristique T_m décroît un peu.

8. Pour le type $[n; n']$, posons $W = N/D$; on égale les coefficients de ω^2, dans les développements de $|N|^2$ et de $|D|^2$, puis dans les développements de $d(\text{arc N})/d\omega$ et de $d(\text{arc D})/d\omega$. Selon la convention d'unités du paragraphe 1,

$$W = \frac{1 + (a-1)p + b'p^2 + \ldots}{1 + ap + bp^2 + cp^3 + \ldots}, \tag{8}$$

$n - 1 + n'$ coefficients sont à déterminer dans (8); on pourrait annuler $g_1, \ldots, g_{n-1}$ et les n' premiers coefficients f_i. Nous avons considéré $n \leq 4$, avec $n' < n$ pour éliminer le bruit d'entrée.

9. Mais un but fréquent est, tout en éliminant le bruit, d'avoir une réponse peu déformée à la fois pour un signal progressif et, sinon pour un échelon, pour une entrée voisine d'un échelon. Or les transmittances obtenues au paragraphe 8 [elles avaient été obtenues précédemment par Padé ([5]) dans un autre dessein] ont des racines positives au numérateur; d'où, dans la réponse à un échelon, au début, un lancé en sens inverse, qui paraît inacceptable. On est alors conduit à imposer que les coefficients f_i soient seulement petits mais non nuls.

Par exemple pour le type $[2; 1]$, en imposant $g_1 = 0$ et f_1 petit, on obtient avec un coefficient a resté arbitraire :

$$W = \frac{1 + (a-1)p}{1 + ap + \left(a - \frac{1}{2}\right)p^2}. \tag{9}$$

10. Prenant le problème en sens inverse, on peut aussi diminuer η et T_m dans la réponse à l'échelon, puis utiliser les indéterminations qui restent pour améliorer la réponse au signal progressif en diminuant g_i.

Soit le type $[3; n']$: la réponse à un échelon est la somme d'une sinusoïde amortie $s_1(t)$ et d'une exponentielle $s_2(t)$. On va s'imposer que

a. au moment du premier maximum de y le dépassement que donnerait $s_1(t)$ soit sensiblement compensé par $s_2(t)$;

b. $(dy/dt)(+0)$ soit non nul, positif et grand, pour diminuer T_m : on prend $n' = n - 1$ pour avoir $(dy/dt)(+0) \neq 0$, puis on place à $t = 0$, ou près de cette date, le premier point d'inflexion de $s_1(t)$.

Nous avons obtenu ainsi en particulier, sans que ce soit un optimum optimorum, car nous nous étions fixés les amortissements [pour $s_1(t)$, l'amortissement correspondant à (4)] :

$$W = \frac{1 + 2{,}25p + 1{,}064p^2}{1 + 3{,}25p + 3{,}10p^2 + 1{,}47p^3} \tag{10}$$

qui donne

$$\eta = 0{,}01, \qquad T_m = 3{,}9, \qquad g_1 = 0{,}28.$$

11. Une transmittance inverse de filtre $Z(p)$ ayant été choisie selon les remarques précédentes, pour l'appliquer à une boucle d'asservissement, comprenant un appareil à conduire dont la transmittance inverse est Z_1, il reste à réaliser un organe correcteur, de transmittance inverse

$$Z_2 = \frac{Z - 1}{Z_1}.$$

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) C. Draper, W. Mc Kay et S. Lees, *Instrument Engineering*, New-York, 1953.

(2) H. M. James, N. B. Nichols et R. S. Phillips, *Theory of servo mechanisms*, New-York, 1947, p. 141.

(3) A. Martinot-Lagarde, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 591.

(4) P. Naslin, *Les régimes variables dans les systèmes linéaires et non linéaires*, Paris 1962, p. 251; *Automatisme*, 5, 1960, p. 229-236; 8, 1963, p. 215-223 et 255-262; 9, 1964, p. 315-320.

(5) Padé, cité par C. Johnson, *Analog computer technics*, New-York, 1956.

(*Institut de Mécanique des Fluides,*
5, boulevard Paul Painlevé, Lille, Nord.)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Quelques méthodes en Mécanique statistique relativiste.* Note (*) de M. **Rémi Hakim**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Introduction. — Dans cette Note nous nous proposons de donner une méthode permettant de construire une mécanique statistique relativiste. Une telle mécanique statistique relativiste est nécessaire si l'on veut traiter des problèmes de plasmas relativistes (existant déjà dans les étoiles), des problèmes de rayonnement ou plus généralement si l'on veut édifier sur des bases microscopiques une hydrodynamique relativiste (e. g. une théorie relativiste des fluides visqueux).

L'édification d'une telle mécanique statistique relativiste soulève essentiellement trois sortes de problèmes : *a.* La théorie doit être explicitement covariante; *b.* Elle doit faire intervenir une notion covariante de l'évolution du système étudié; *c.* Elle doit tenir compte de la nature non locale des forces d'interaction entre particules. Nous nous proposons donc de donner une solution à ces problèmes, solution qui devra permettre (autant qu'il sera possible), d'utiliser les méthodes usuelles de la mécanique statistique non relativiste.

Définition de l'espace de phase. — Les définitions de l'espace de phase à une particule (espace μ) généralement adoptées font intervenir une surface du genre espace arbitraire qui est la source de nombreuses difficultés (e. g. difficulté de définir des moyennes, etc.). En fait, il est facile de voir que la seule définition qui ne donne pas lieu à ces difficultés est (dans le cas de l'espace μ) : $\mu = \mathcal{M}^4 \times P^4$, où $\mathcal{M}^4$ est l'espace de Minkowski de la relativité restreinte et P_4 l'espace des quadrimoments. Cette nouvelle définition est aussi la conséquence directe des équations du mouvement d'une particule, supposées mises sous forme hamiltonienne. En conséquence, nous adopterons comme définition de l'espace de phase à N particules (espace Γ)

$$\Gamma = \mu^N = \mathcal{M}^{4N} \times P^{4N}.$$

C'est un espace à 8 N dimensions (au lieu de 6 N, classiquement).

Évolution du système. — Dans l'espace Γ, l'histoire du système est constituée par une variété à N dimensions, intersection des N cylindres engendrés par les trajectoires des particules. Cette variété peut être décrite paramétriquement à l'aide de N paramètres qu'on pourra choisir comme étant les temps propres des N particules du système. L'ensemble des valeurs prises par ces N paramètres ne constitue pas un ensemble totalement ordonné de façon naturelle et ne convient donc pas pour décrire l'évolution du système. Toutefois, si nous convenons de prendre $\tau_1 = \tau_2 = \ldots = \tau_N = s$ (τ_i, temps propre de la particule i), le système

sera alors représenté par une variété à une dimension. Pratiquement, cela revient à se donner N origines et à étudier l'évolution du système lorsque chacun des temps propres des particules de la collection (comptés à partir des N origines choisies) se sera accru de s. Dans l'espace μ, cela revient à étudier l'évolution d'un nuage de point. Bien entendu, cette notion d'évolution est arbitraire quoique assez naturelle.

Ensembles et densités dans l'espace de phase. — Lorsque nous changeons les données initiales [i. e. les 8 N quantités $P_i^\mu(0)$, $x_i^\mu(0)$; $i = 1, \ldots, N$] (1), nous obtenons une congruence de courbes dans l'espace Γ. Cette congruence représente l'histoire d'un grand nombre de systèmes analogues. Si les données initiales sont réparties avec la densité $D_N(x^A, 0)$, $(A = 1, \ldots, 8\,N)$, normalisée par

$$\int_\Gamma D_N(x^A, 0)\, d\Gamma = 1, \qquad \text{avec} \quad D_N(x^A, 0) \geq 0.$$

A un « instant » ultérieur s, les points représentatifs du système (qui formeront donc bien un ensemble au sens de Gibbs) seront répartis dans Γ avec la densité $D_N(x^A, s)$, normalisée par

$$\int_\Gamma D_N(x^A, s)\, d\Gamma = 1 \qquad \text{et} \qquad D_N(x^A, s) \geq 0.$$

Les moyennes « instantanées » seront définies par

$$\overline{B}(s) = N \int_\Gamma B(x^A)\, D_N(x^A, s)\, d\Gamma,$$

D_N étant un invariant (à cause de sa définition), $\overline{B}$ possède la même variance que $B(x^A)$. Par exemple, si $x^A \in \Gamma$, on définira une trajectoire moyenne par

$$\overline{x}^A(s) = N \int_\Gamma x^A\, D_N(x^A, s)\, d\Gamma,$$

ce qui permet, en particulier, de définir le centre de masse d'un fluide relativiste, à partir de sa fonction de distribution. Nous définirons l'entropie du système par

$$S(s) = -Nk \int_\Gamma D_N(x^A, s)\, \operatorname{Log} D_N(x^A, s)\, d\Gamma \qquad (k = \text{Cte de Boltzmann}).$$

Les densités réduites seront définies par

$$D_k(x_1^\mu p_1^\mu \ldots x_k^\mu p_k^\mu, s) = \int_{\mu^{N-k}} D_N(x^A, s)\, d\mu_{k+1} \ldots d\mu_N.$$

Relation avec la fonction de distribution usuelle. — Supposons qu'au moyen d'une hiérarchie d'équations relativistes, nous ayons obtenu la fonction de distribution à une particule $D_1(x^\mu, p^\mu; s)$. Comment trouver à partir de D_1, la fonction de distribution relativiste habituellement

utilisée ([2])? Notons d'abord que D_1 peut s'obtenir à partir de la densité microscopique

$$(1)\qquad R_{x^\mu p^\mu}(s) = \sum_{1=i}^{i=N} \delta(x^\mu - x_i^\mu(s))\,\delta(p^\mu - p_i^\mu(s))$$

en prenant la moyenne sur les états initiaux x_i^μ (o), p_i^μ (o). Notons encore que la distribution microscopique telle que la donne Klimontovich ([3]) par exemple, s'obtient à partir de (1) en intégrant sur s. On a donc

$$(2)\qquad R_{x^\mu p^\mu}\ (\text{Klimontovich}) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{x^\mu p^\mu}(s)\, ds.$$

D'où, en prenant la moyenne des deux membres de (2),

$$(3)\qquad f_{\text{usuel}}(x^\mu, p^\mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} D_1(x^\mu, p^\mu; s)\, ds.$$

Une hiérarchie d'équations relativistes pour les D_k. — Nous allons utiliser, en l'adaptant à nos définitions une élégante méthode due à Klimontovich ([3]). Par souci de simplicité nous ne considérerons ici que le cas d'un gaz d'électrons en interaction entre eux et en l'absence de champ extérieur. Nous partirons du principe variationnel de Fokker [*cf.*, par exemple ([4])], que nous réécrirons, en tenant compte de (1) sous la forme ([5]) :

$$\delta S = \delta \left\{ \iint ds\, d\Gamma (m_0 \sqrt{u^\mu u_\mu} + e\Lambda^\mu u_\mu) R_{x^\mu u^\mu}(s) - \frac{i}{16}\int d_4 x\, F^{\mu\nu} F_{\mu\nu} \right\} = 0$$

dont on peut déduire les équations du mouvement pour $F^{\mu\nu}$ et (u^μ, x^μ)

$$(4)\qquad \partial_\mu F^{\mu\nu} = -e\int_{-\infty}^{+\infty} R_{x^\mu u^\mu}(s)\, u^\nu\, ds, \qquad \partial_\mu F^{\mu\nu *} = 0;$$

$$(5)\qquad u^\mu = \dot{x}^\mu, \qquad \dot{u}^\mu = \frac{e}{m_0} F^{\mu\nu} u_\nu.$$

D'autre part, la conservation du nombre de particules s'écrit : $(d/ds)\, R_{x^\mu u^\mu}(s) = 0$; ce qui, compte tenu des équations (5), s'écrit

$$(6)\qquad \frac{\partial R_{x^\mu u^\mu}}{\partial s} + u^\mu \partial_\mu R_{x^\mu u^\mu} - \frac{e}{m^0} F^{\mu\nu} u_\nu \frac{\partial}{\partial u^\mu} R_{x^\mu u^\mu} = 0.$$

En remplaçant dans (6) $F^{\mu\nu}$ par sa valeur tirée des équations de Maxwell (4), on trouve

$$(7)\qquad \frac{\partial R}{\partial s} + u^\mu \partial_\mu R = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\Gamma'} G_\mu (x_\nu - x'_\nu, u'_\nu, u_\mu)\, R(x'_\nu, u'_\nu; s') \frac{\partial}{\partial u_\mu} R(x_\nu, u_\nu; s)\, ds'\, d\Gamma',$$

où le noyau G_μ peut facilement être trouvé.

Prenant la moyenne des deux membres de (7), on trouve la première équation de la hiérarchie

$$(8)\quad \frac{\partial D_1}{\partial s} + u_\mu \partial^\mu D_1 = \iint ds'\, d\Gamma'\, G_\mu(x_\nu - x'_\nu, u'_\nu, u_\nu) \frac{\partial}{\partial u_\mu} (N-1)\, D_1(x_\nu u_\nu s, x'_\nu u'_\nu s') + \iint G_\mu(x_\nu - x'_\nu, u'_\nu, u_\nu) \frac{\partial}{\partial u_\mu} [P(x_\mu u_\mu s \mid x'_\mu u'_\mu s')\, D_1]\, ds'\, d\Gamma',$$

où P est la probabilité de transition d'une particule bien déterminée. Dans le cas où l'on néglige les corrélations entre particules, l'équation (8), après intégration sur s, et compte tenu de ce que $\lim_{s \to \pm\infty} D_1(x^\mu u^\mu, s) = 0$, devient l'équation de Vlasov relativiste, déjà considérée par un grand nombre d'auteurs.

On remarquera que le caractère non local des interactions électromagnétiques est inclus dans les équations (7) et (8), comme le montre l'intégration sur s'. La seconde équation de la hiérarchie s'obtient à partir de (7) en multipliant les deux membres par $R_{x''_\mu u''_\mu}$ et en prenant la moyenne. En effectuant diverses hypothèses (absence de corrélation à trois particules, temps longs, validité à l'ordre e^2, etc.) on peut obtenir une équation de Landau relativiste qui se réduit à celle déjà donnée par Klimontovich ([6]), Beliaev et Budker ([7]).

Conclusion. — Nous avons donné un schéma général permettant d'obtenir une mécanique statistique relativiste qui utilise des méthodes tout à fait analogues à celles utilisées habituellement dans le cas non relativiste. Nous retrouvons *tous* les résultats déjà obtenus par d'autres auteurs : en outre, ces méthodes nous permettent de traiter d'autres problèmes, tels les problèmes de processus stochastiques [par exemple le mouvement brownien relativiste ([8])]. Dans un autre travail nous développerons ces méthodes avec plus de détails et nous en donnerons quelques applications.

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) Les indices grecs varient de 0 à 3. La convention d'Einstein sera utilisée dans cette Note. Enfin nous prendrons toujours $c = 1$ (c, vitesse de la lumière dans le vide).

([2]) Par exemple : J. L. SYNGE, *The relativistic gas*, North Holl Publ., Amsterdam. 1957.

([3]) YU. L. KLIMONTOVICH, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 10, 1960, p. 524.

([4]) J. RZEWUSKI, *Field Theory*, Part I, P. W. N. Publ., Varsovie, 1964.

([5]) Dans la suite, nous utiliserons la quadrivitesse u^μ plutôt que le quadrimoment p^μ.

([6]) YU. L. KLIMONTOVICH, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 11, 1960, p. 876.

([7]) S. T. BELIAEV et G. I. BUDKER, *Soviet Phys. Dokl.*, 1, 1956, p. 218.

([8]) R. HAKIM, Rapport Orsay, Th-58, 1964; Rapport Orsay, Th-67, 1964.

(*Laboratoire de Physique théorique et Hautes Énergies,*
Bâtiment 211, *Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RELATIVITÉ. — *Sur l'accélération uniforme en Relativité générale.* Note (*) de M. S. KICHENASSAMY, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose une définition covariante de l'accélération uniforme en Relativité générale et l'on en examine les conséquences. On examine également une définition proposée par L. Marder.

1. On sait qu'en Relativité restreinte, l'accélération uniforme d'un point matériel M peut être définie de la manière suivante [1] :

DÉFINITION A. — Un point matériel M est animé d'un mouvement uniformément accéléré si la variation de l'accélération au cours du temps, telle qu'elle est mesurée par rapport à un système d'inertie instantanément entraîné, est identiquement nulle.

Nous nous proposons de traduire ici cette définition de manière covariante et l'étendre à la Relativité générale.

2. Soit S le système de référence lié au laboratoire et que nous ne supposons pas d'inertie *a priori*. Soit U le voisinage de l'espace-temps V_4 associé à S et muni de la métrique :

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \tag{2.1}$$

dans un système de coordonnées locales (x^α).

Soit L la ligne d'univers de M. Par rapport à S, la vitesse unitaire de M est

$$u^\alpha = \frac{dx^\alpha}{ds}, \tag{2.2 a}$$

l'accélération

$$\gamma^\alpha = u^\sigma \nabla_\sigma u^\alpha = \frac{\nabla u^\alpha}{ds} = a n^\alpha, \tag{2.2 b}$$

a est la grandeur de l'accélération ou encore la première courbure de L; n^α est la normale unitaire : $n^\alpha n_\alpha = -1$, $n^\alpha u_\alpha = 0$.

La suraccélération est

$$\sigma^\alpha = u^\sigma \nabla_\sigma \gamma^\alpha = \frac{\nabla \gamma^\alpha}{ds} = \frac{\nabla a}{ds} n^\alpha + a\,(b b^\alpha + a u^\alpha), \tag{2.2 c}$$

b est la seconde courbure et b^α la binormale unitaire : $b^\alpha b_\alpha = -1$, $b^\alpha u_\alpha = 0$, $b^\alpha n_\alpha = 0$.

Lors d'une substitution d'un nouveau paramètre $\bar{s}$ à l'élément d'arc s, la vitesse, l'accélération et la suraccélération deviennent :

$$u^{\bar{\alpha}} = u^\alpha \frac{ds}{d\bar{s}}, \tag{2.3 a}$$

$$\gamma^{\bar{\alpha}} = \gamma^\alpha \left(\frac{ds}{d\bar{s}}\right)^2 + u^\alpha \frac{d^2 s}{d\bar{s}^2}, \tag{2.3 b}$$

$$\sigma^{\bar{\alpha}} = \sigma^\alpha \left(\frac{ds}{d\bar{s}}\right)^3 + 3\gamma^\alpha \frac{d^2 s}{d\bar{s}^2}\frac{ds}{d\bar{s}} + u^\alpha \frac{d^3 s}{d\bar{s}^3}. \tag{2.3 c}$$

3. Considérons le système de référence S'_0 lié à M au point $x^\alpha = x^\alpha_0$ de L; soit U′ le voisinage de $x^{\alpha'} = b^{\alpha'}$ (correspondant à $x^\alpha = x^\alpha_0$) de V'_4 difféomorphe à V_4, associé à S'_0 et d'élément linéaire

$$(3.1) \qquad ds'^2 = g_{\alpha'\beta'}\, dx^{\alpha'}\, dx^{\beta'}$$

et V'_4 n'est pas supposée *a priori* équivalente à $V_4 (ds'^2 \neq ds^2)$. Soit

$$(3.2) \qquad dx^{\alpha'} = a^{\alpha'}{}_\sigma\, dx^\sigma,$$

la transformation locale permettant de passer de U à U′.

Compte tenu de (2.3) la vitesse unitaire, l'accélération et la suraccélération de M par rapport à S'_0 sont

$$(3.3\,a) \qquad u^{\alpha'} = a^{\alpha'}{}_\lambda u^\lambda \frac{ds}{ds'},$$

$$(3.3\,b) \qquad \gamma^{\alpha'} = a^{\alpha'}{}_\lambda \left\{ \gamma^\lambda \left(\frac{ds}{ds'}\right)^2 + u^\lambda \frac{d^2 s}{ds'^2} \right\} = a' n^{\alpha'},$$

$$(3.3\,c) \qquad \sigma^{\alpha'} = a^{\alpha'}{}_\lambda \left\{ \sigma^\lambda \left(\frac{ds}{ds'}\right)^3 + 3\gamma^\lambda \frac{d^2 s}{ds'^2}\frac{ds}{ds'} + u^\lambda \frac{d^3 s}{ds'^3} \right\} = \frac{\nabla a'}{ds'} n^{\alpha'} + a'(a' u^{\alpha} + b' b^{\alpha'}),$$

où a', b', $n^{\alpha'}$, $b^{\alpha'}$ ont la même signification que a, b, n^α, b^α.

La définition A de l'accélération uniforme conduit alors à poser ([2]) :

$$(3.4) \qquad \sigma^{\alpha'} = a'^2 u^{\alpha'},$$

$u^{i'}$ étant nul pour tout système de référence lié à M, ce qui entraîne

$$(3.5\,a) \qquad b' = 0,$$

$$(3.5\,b) \qquad \frac{\nabla a'}{ds'} = 0.$$

De (2.3), (3.3) et (3.4) on tire

$$(3.6) \qquad \frac{\nabla a}{ds} n^\alpha + a(a u^\alpha + b b^\alpha) = \left(\frac{ds'}{ds}\right)^2 \left\{ \left(a'^2 - \frac{d^3 s}{ds'^3}\frac{ds'}{ds}\right) u^\alpha - 3 a n^\alpha \frac{d^2 s}{ds'^2} \right\},$$

soit encore

$$(3.7\,a) \qquad b = 0,$$

$$(3.7\,b) \qquad a^2 = \left(a'^2 - \frac{d^3 s}{ds'^3}\frac{ds'}{ds}\right)\left(\frac{ds'}{ds}\right)^2,$$

$$(3.7\,c) \qquad \frac{\nabla a}{ds} + 3a \frac{d^2 s}{ds'^2}\left(\frac{ds'}{ds}\right)^2 = 0.$$

a. Supposons que V_4 et V'_4 soient équivalentes comme en Relativité générale, c'est-à-dire que la transformation (3.2) conserve l'élément linéaire

$$(3.8) \qquad ds'^2 = ds^2.$$

Les conditions (3.7) deviennent alors

$$(3.9\,a) \qquad b = 0,$$

$$(3.9\,b) \qquad \frac{\nabla a}{ds} = 0,$$

La définition covariante de l'accélération uniforme est donc

$$\sigma^\alpha = a^2 u^\alpha. \tag{3.10}$$

Il en résulte qu'en Relativité générale, les trajectoires spatio-temporelles L d'un point matériel uniformément accéléré sont telles que la première courbure de L soit constante et la deuxième courbure identiquement nulle.

b. Supposons que V_4 et V'_4 ne soient pas équivalentes :

$$ds'^2 \neq ds^2. \tag{3.12}$$

La constance de l'accélération entraîne également par rapport à S

$$\frac{\nabla a}{ds} = 0, \tag{3.12}$$

ce qui donne, compte tenu de (3.7 *c*),

$$\frac{d^2 s}{ds'^2} = 0 \tag{3.13}$$

et, sous des hypothèses convenables de continuité,

$$\frac{d^3 s}{ds'^3} = 0. \tag{3.14}$$

Dès lors, l'accélération uniforme est définie même dans ce cas par (3.10) avec

$$a^2 = a'^2 \left(\frac{ds'}{ds}\right)^2. \tag{3.15}$$

Il en résulte que (3.2) définit une transformation locale conforme

$$ds'^2 = \Lambda^2 (x^\alpha)\, ds^2, \tag{3.16}$$

où nous avons écrit $\Lambda^2(x^\alpha)$ au lieu de $\Lambda^2(x_0^\alpha)$ puisque x_0^α est arbitrairement donné.

4. Nous allons maintenant faire quelques remarques sur une autre définition de l'accélération uniforme proposée en Relativité générale par L. Marder ([3]) :

Définition B. — L'accélération uniforme de M est définie par les conditions

$$\gamma_\alpha \gamma^\alpha = - a^2 = \text{Cte} \quad \text{ou} \quad \frac{\nabla a}{ds} = 0, \tag{4.1}$$

$$\frac{\nabla C^\alpha}{ds} = 0, \tag{4.2}$$

où

$$C^\alpha = - \gamma^\alpha - \tau u^\alpha = - \gamma^\alpha - \frac{1}{m} \frac{dm}{ds} u^\alpha, \tag{4.3}$$

m, masse de M.

Il est cependant clair que (4.2) s'écrit

$$\frac{\nabla\gamma^\alpha}{ds}+\frac{\nabla\tau}{ds}u^\alpha+\tau\gamma^\alpha=\left(\frac{\nabla a}{ds}+a\tau\right)n^\alpha+\left(\frac{\nabla\tau}{ds}+a^2\right)u^\alpha+abb^\alpha=0 \qquad (4.4)$$

et entraîne, compte tenu de (4.1),

$$b=0,\qquad \tau=0,\qquad \frac{\nabla\tau}{ds}=0 \quad \text{(par continuité)}, \qquad (4.5)$$

soit encore

$$a^2=0 \quad \text{ou} \quad \gamma^\alpha=0. \qquad (4.6)$$

Ce résultat se comprend d'ailleurs aisément si l'on se souvient que (4.4) est covariante et que τ et $\nabla\tau/ds$ doivent être nuls par rapport à un système de référence entraîné.

La définition B est donc équivalente à cette autre définition

$$\gamma^\alpha=\text{Cte}. \qquad (4.7)$$

rejetée par L. Marder (³).

(*) Séance du 8 mars 1965.

(¹) A. Einstein, *Ann. Phys.*, 17, 1905, p. 891; W. Pauli, *Theory of Relativity*, Pergamon, 1958, p. 74; E. L. Hill, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 143.

(²) La définition proposée ici ne suppose ni que S et S'_0 soient physiquement équivalents, ni que S'_0 soit un système d'inertie et ne se réduit à l'annulation du vecteur d'Abraham que si les hypothèses précédentes peuvent être justifiées (*Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1581).

(³) L. Marder, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 53, 1957, p. 194.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

CAPILLARITÉ. — *La relation entre la tension superficielle rotocinétique et la fréquence de rotation.* Note (*) de M. **Marius Borneas**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans cette Note, on présente la relation entre la tension superficielle des liquides en rotation et la fréquence. On montre que la tension superficielle rotocinétique croît rapidement avec la fréquence jusqu'à 140-150 t/mn, ensuite l'accroissement s'atténue, ainsi qu'elle tend vers une limite supérieure.

On a montré antérieurement [1] que la tension superficielle rotocinétique des liquides doit être exprimée par la somme

$$\gamma_r = \gamma + \sigma,$$

où γ représente la tension superficielle statique, et σ est un terme qui apparaît, dans un certain domaine de température, quand le liquide se trouve en mouvement de rotation. Ce terme dépend de la température, du traitement du liquide et de la fréquence de rotation.

Dans les zones où les courbes de température de la tension superficielle rotocinétique ne présentent pas des minimums, on a vu [(1), (2), (3)] que σ croît avec la fréquence, jusqu'à la fréquence de 70,6 t/mn pour le benzène et le dioxane, 85 t/mn pour l'eau et l'alcool butylique, 143 t/mn pour le glycol et le cyclohexanol. Nous avons supposé [4] que la valeur de la tension superficielle rotocinétique supérieure à celle de l'état statique, est due à un réarrangement des molécules sous l'influence de la rotation : aussi nous pouvions nous attendre à ce que l'accroissement de σ avec la fréquence soit limité.

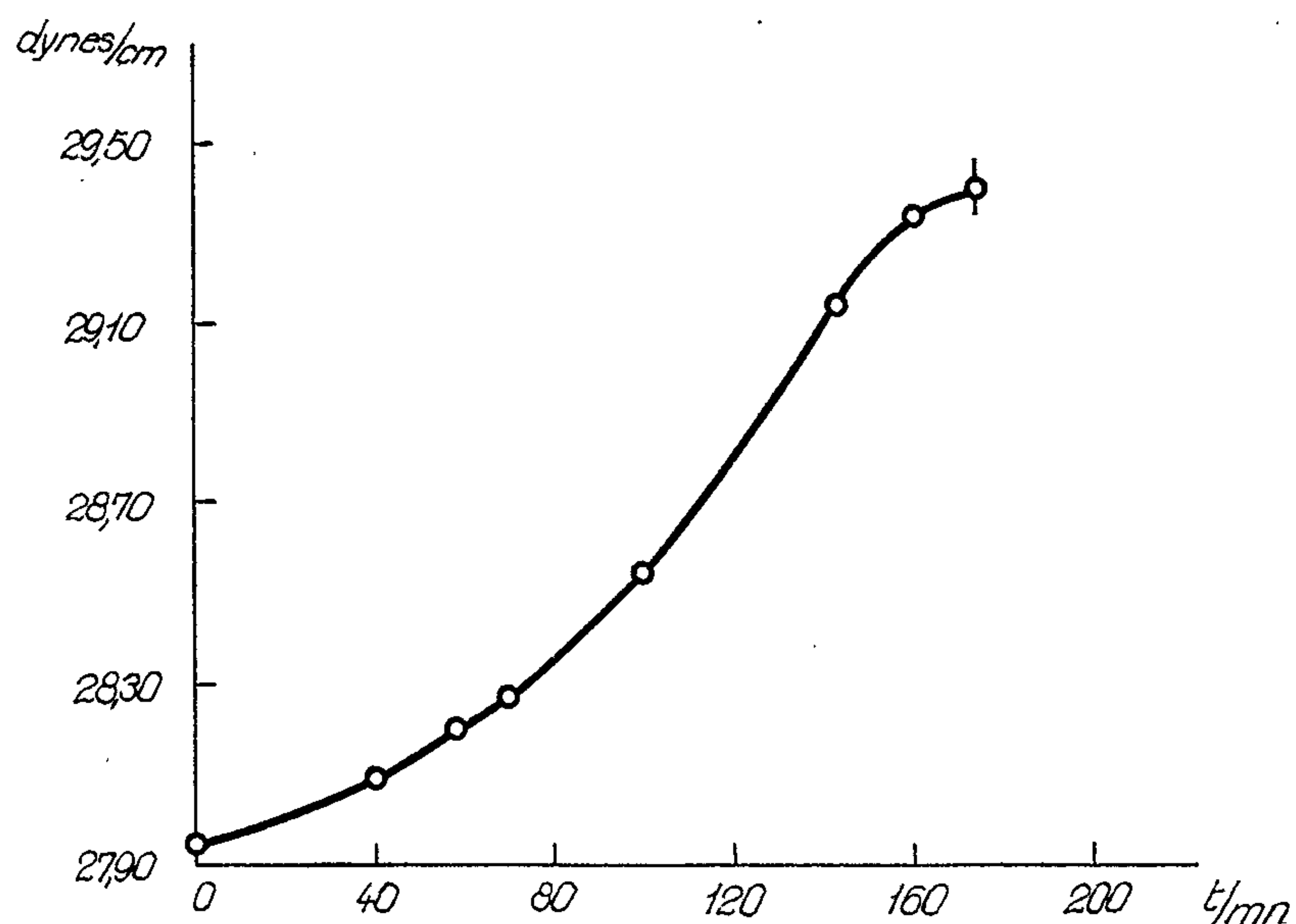


Fig. 1.

Afin d'examiner cette possibilité, dans le travail présent, nous avons effectué des mesures à des températures constantes, étendant l'intervalle de fréquence de 0 à 173 t/mn, utilisant toujours le tensiomètre du type Lecomte du Noüy, comme dans nos travaux précédents.

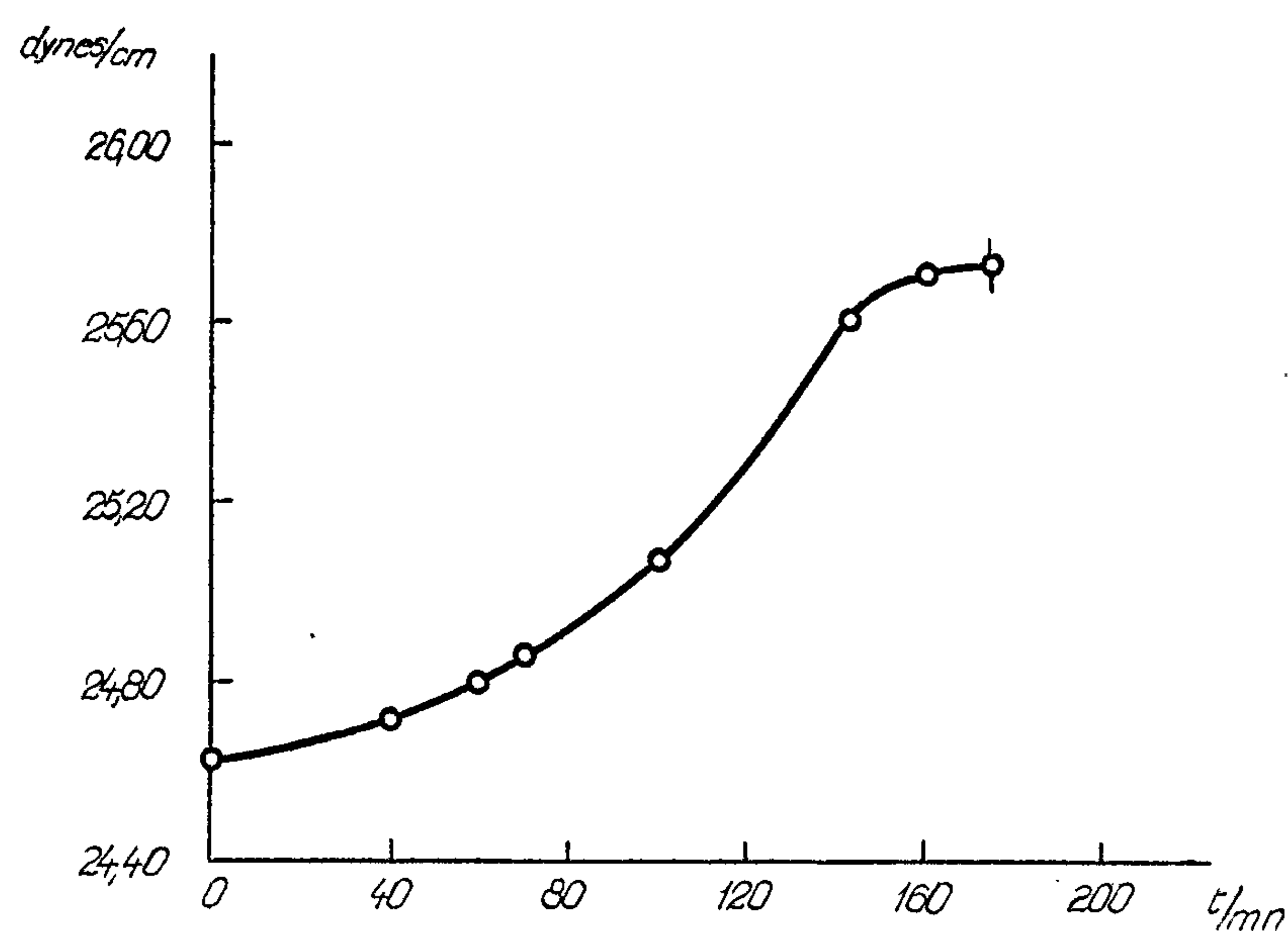


Fig. 2.

Les résultats sont représentés par des courbes, pour les liquides suivants : benzène (*fig.* 1), alcool butylique (*fig.* 2), alcool éthylique (*fig.* 3), alcool isopropylique (*fig.* 4). Pour le benzène, la température était autour

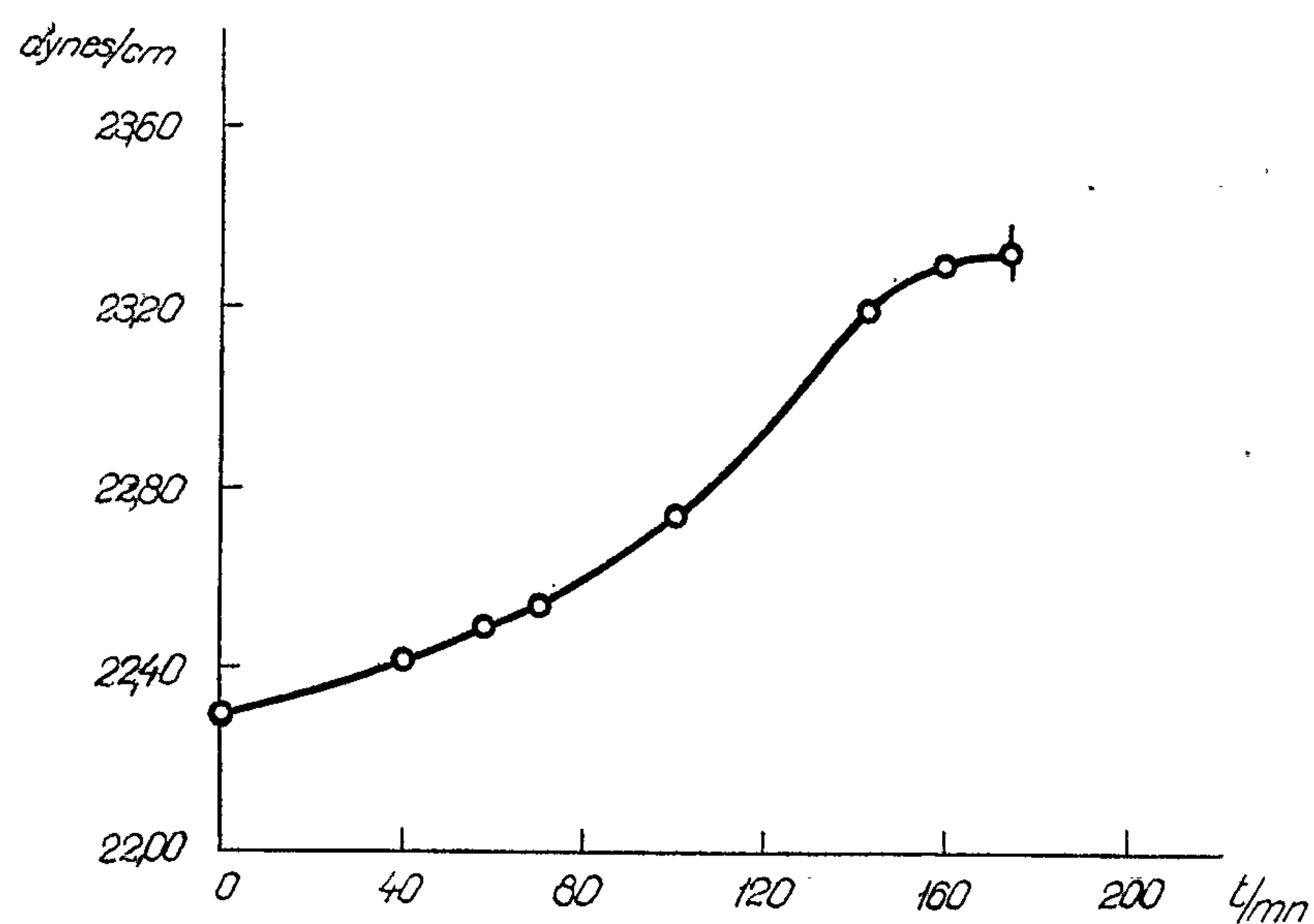


Fig. 3.

de 27°C, et pour les autres liquides autour de 21°C. A la fréquence de 173 t/mn l'anneau glissait très facilement au long de la surface courbe du liquide, de sorte que ces résultats sont moins certains. Au-delà de 173 t/mn, nous n'avons plus obtenu des résultats reproductibles avec cet appareil.

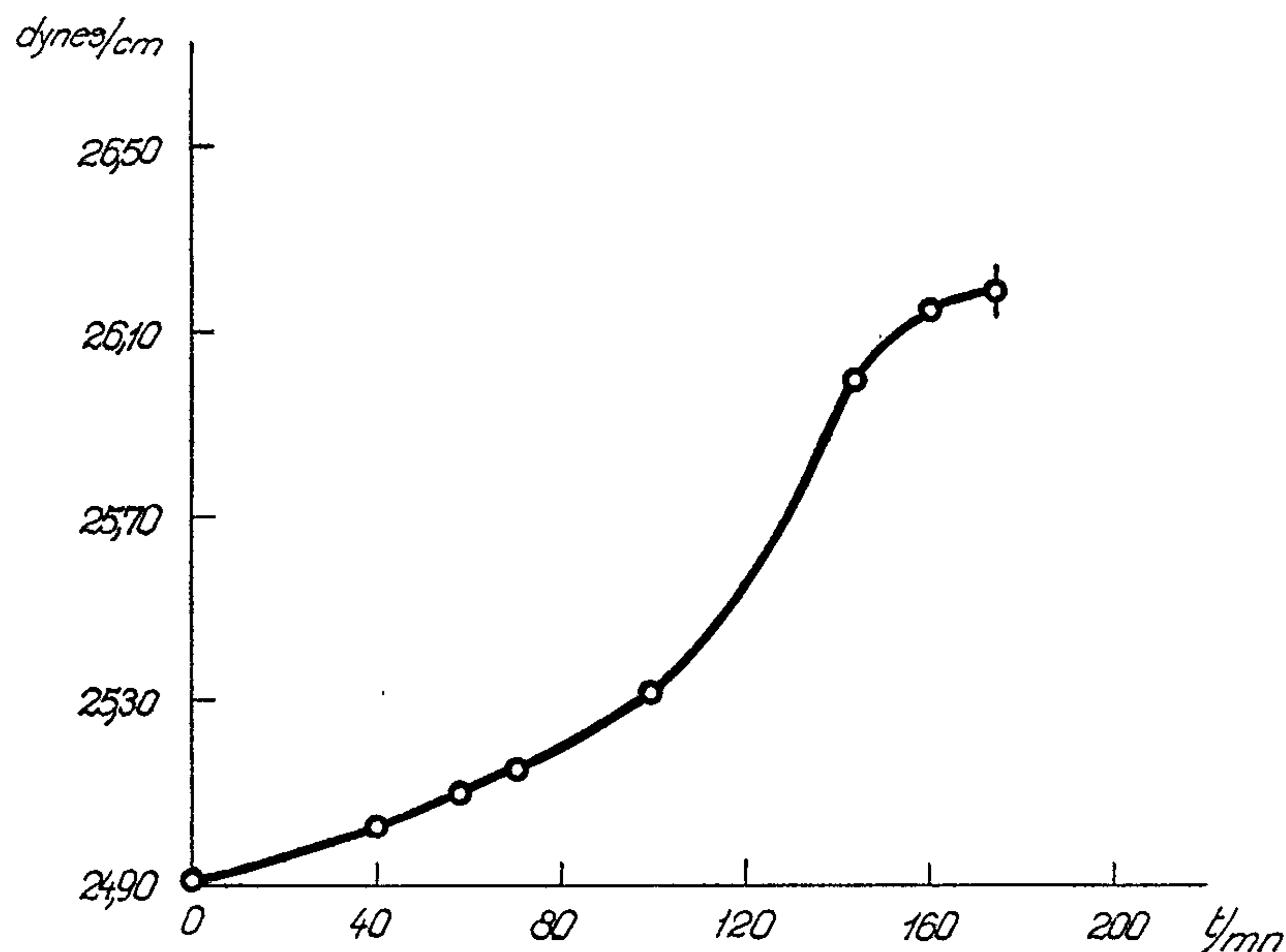


Fig. 4.

L'examen des résultats expérimentaux nous permet d'observer que la tension superficielle rotocinétique croît rapidement avec la fréquence jusqu'à 140-150 t/mn, dépassant clairement la linéarité. Au-delà de cette fréquence, la tendance à l'accroissement s'atténue, un point d'inflexion apparaît sur les courbes, et la tension superficielle rotocinétique tend vers une limite supérieure. Ces résultats confirment nos hypothèses antérieures.

(*) Séance du 1er mars 1965.
(1) M. Borneas, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1119.
(2) M. Borneas et I. Băbuţia, *Acta Physica Polonica*, 20, 1961, p. 187.
(3) M. Borneas et I. Băbuţia, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1036.
(4) M. Borneas et I. Băbuţia, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1613.

(*Timisoara I, Str. Olimpiadei N 9, Roumanie.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Invariants dans un quadripôle.* Note (*) de MM. **Henri Baudrand** et **Serge Lefeuvre**, transmise par M. Léopold Escande.

Mise en évidence d'un coefficient de stabilité indépendant des dispositifs d'adaptation sans pertes placés avant et après un quadripôle et signification physique dans les cas de stabilité et d'instabilité.

Soit un quadripôle quelconque de matrice de chaîne

$$C = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{vmatrix};$$

nous pouvons lui associer la matrice

$$C^r = \begin{vmatrix} c^*_{11} & -c^*_{21} \\ -c^*_{12} & c^*_{22} \end{vmatrix}$$

ainsi que $P = CC^r$. L'étude de la trace de P ainsi que celle du déterminant de C nous permet de définir deux nombres S et d indépendants de tous les quadripôles Q_1, Q_2 non dissipatifs réciproques placés avant et après le quadripôle C. Si r_{ij} et z_{ij} sont les éléments des matrices de diffraction et impédance, on a [1]

$$S = \frac{1 - |r_{11}|^2 - |r_{22}|^2 + |r_{11}r_{22} - r_{12}r_{21}|^2}{2|r_{12}r_{21}|} = 2\frac{\mathcal{R}(z_{11})\,\mathcal{R}(z_{22})}{|z_{12}z_{21}|} - \cos \operatorname{Arg}(z_{12}z_{21}),$$

$$d = \frac{r_{12}}{r_{21}} = |d|\,e^{j\delta}.$$

Pour la clarté de cet exposé, nous dirons que deux quadripôles de matrices C_1 et C_2 sont « équivalents par adaptation » si l'on peut trouver deux quadripôles Q_1 et Q_2 non dissipatifs tels que leurs matrices de chaîne vérifient

$$C_2 = Q_1 C_1 Q_2.$$

Ainsi, des quadripôles équivalents par adaptation auront tous le même S et le même d. Nous nous proposons d'étudier les propriétés des quadripôles d'après les valeurs de S et d. Les calculs nous ont conduits à considérer trois catégories suivant les valeurs attribuées à S et nous avons été amenés à distinguer pour chaque valeur du couple (S, d) deux ensembles de quadripôles équivalents par adaptation. Le changement de la matrice impédance (Z) en (— Z) transforme un quadripôle du premier ensemble en un quadripôle de l'autre.

1° $S > 1$: On peut poser $S = \operatorname{ch} u$. Les deux ensembles dans ce cas peuvent être définis ainsi :

a. $u > 0$: Le gain minimal du quadripôle est égal en nepers à $u + \operatorname{Log}|d|$;

b. $u < 0$: Le gain maximal du quadripôle est égal à $u + \operatorname{Log}|d|$, U se présente donc comme une perte d'insertion. Pratiquement, les quadripôles de ce type sont les plus fréquents (transistors ou amplificateurs paramétriques à bande latérale supérieure).

Dans les deux cas, ces extremums correspondent à des quadripôles complètement adaptés. S est souvent appelé coefficient de stabilité intrinsèque du quadripôle.

2° $-1 < S < +1$: On peut poser $S = \cos 2\varphi$. A une valeur de φ donnée à $k\pi$ près correspond un ensemble de quadripôles équivalents par adaptation. Nous pouvons écrire la matrice de chaîne d'un de ceux-ci sous la forme :

$$C = Q_1 A \begin{vmatrix} \cos\varphi & j\sin\varphi \\ j\sin\varphi & \cos\varphi \end{vmatrix} Q_2,$$

$$A = \begin{vmatrix} \sqrt{|d|}\, e^{j\frac{\delta}{2}} & 0 \\ 0 & \sqrt{|d|}\, e^{j\frac{\delta}{2}} \end{vmatrix},$$

Q_1, Q_2 étant les matrices de chaîne de quadripôles non dissipatifs.

Le dipôle de fermeture étant constitué par un court-circuit mobile, l'image du coefficient de réflexion à l'entrée dans le plan complexe décrit un cercle (Γ) de centre O'. Soit C un point d'intersection de ce cercle avec le cercle unité $|r| = 1$ de centre O. Nous avons montré que l'angle $(\overline{CO}, \overline{CO'})$ était égal à 2φ quels que soient Q_1 et Q_2.

a. $S > 0$: L'image du coefficient de réflexion à l'entrée correspondant à une charge passive quelconque sera à l'intérieur du cercle (Γ). Ainsi, dans le cas où le quadripôle est stable pour tout dipôle de fermeture purement réactif, il le sera encore pour un dipôle de fermeture passif et aura un gain inférieur. Pour un amplificateur paramétrique à résistance négative, où S peut être positif (coefficient de surtension du varactor relativement faible), il conviendra de choisir un circuit « Idler » purement réactif pour avoir le gain le plus élevé possible.

b. $S < 0$: L'image du coefficient de réflexion à l'entrée sera à l'extérieur du cercle (Γ). Le quadripôle ne peut plus être inconditionnellement stable par rapport à la charge.

3° $S < -1$: Soit C la matrice de chaîne d'un quadripôle de cette catégorie, D celle d'un quadripôle vérifiant $u < 0$ et J la matrice $\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$.

C étant donnée, on peut toujours trouver D de façon que les quadripôles d'un ensemble soient définis par $C = DJ$ et ceux de l'autre ensemble par $C = JD$.

Ainsi, le circuit de sortie étant terminé par une charge purement réactive, le gain du quadripôle en réflexion est supérieur à l'unité quand le quadripôle est pris dans un sens et inférieur à l'unité si l'on permute l'entrée et la sortie.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3576.

(Laboratoire d'Électronique et Haute fréquence, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.)

ÉLECTROSTATIQUE. — *Conditions de création des charges électriques dans la détente de l'anhydride carbonique, de l'hydrogène et de leurs mélanges.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Astruc**, **René Challande** et **Louis Guizouarn**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs présentent les résultats de mesures obtenus en détendant de l'hydrogène, de l'anhydride carbonique et leurs mélanges. Les charges électriques collectées sont importantes pour l'anhydride carbonique seul, très faibles pour l'hydrogène seul. On donne leurs valeurs en fonction de la concentration moléculaire pour les mélanges.

Pour étudier expérimentalement la création des charges électriques en fonction des diverses variables mécaniques des échantillons de gaz, nous avons réalisé le montage de la figure 1. Le gaz se détend de la pression P à la pression atmosphérique à travers une vanne à pointeau précédent un circuit de collection qui comprend trois sections cylindriques isolées, reliées à un ampèremètre spécial (Keithley) de sensibilité 10^{-12} A.

La production des charges électriques dans la détente de l'hydrogène industriel (gaz avec impuretés d'anhydride carbonique) a été constatée depuis longtemps par les aérostiers. En détendant brutalement du gaz carbonique comprimé, Schön [1] a mesuré des charges pouvant atteindre 10^{-10} Cb/g.

Nous avons observé des charges de signe négatif importantes, atteignant 2.10^{-8} Cb/g dans la détente de l'anhydride carbonique industriel (pression maximale amont : 60 bars). On n'observe plus de charges si la pression amont est inférieure à 38 bars.

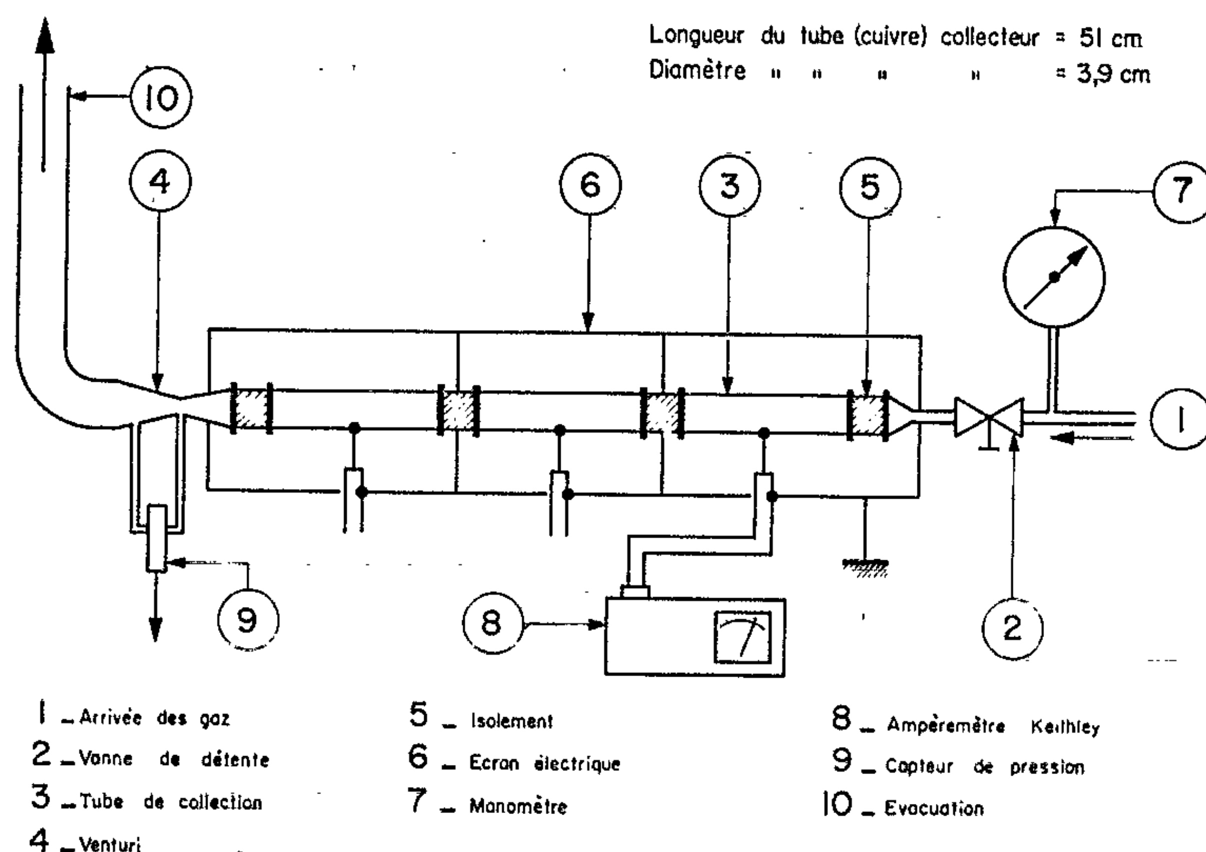


Fig. 1. — Schéma de l'installation.

Le courant recueilli par le collecteur en fonction de la pression amont, pour différentes valeurs du débit gazeux en masse M est représenté par les courbes de la figure 2 qui permettent de tirer deux groupes de fonctions linéaires :

a. la valeur de la charge Γ par unité de masse en fonction de M est représentée par une famille de droites passant par l'origine : $\Gamma = \alpha_p M$; chaque droite correspond à une valeur déterminée de la pression amont;

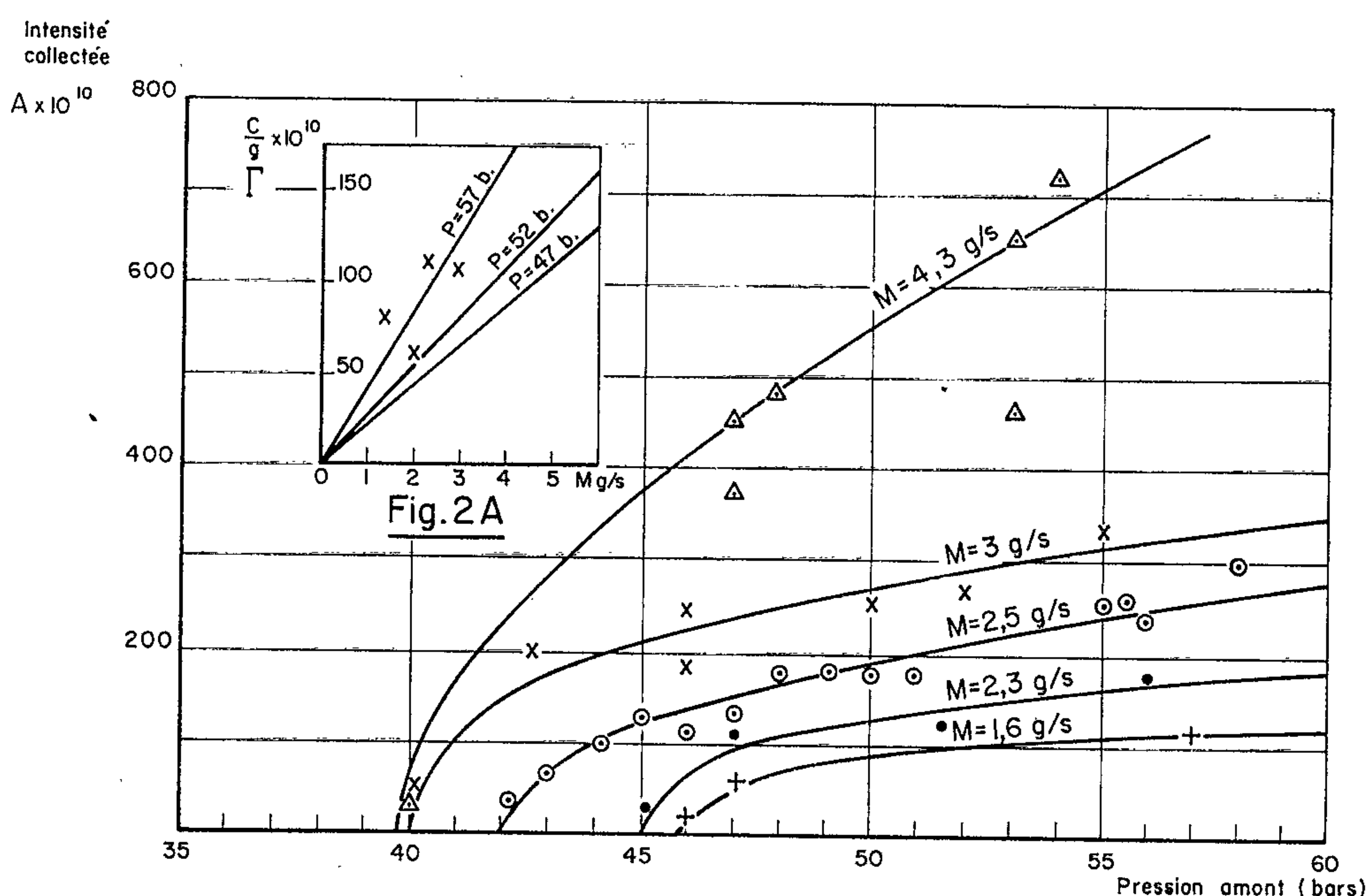


Fig. 2. — Courant collecté : détente du CO_2 pur.

b. α_p, coefficient angulaire de ces droites varie linéairement avec la pression (*fig.* 3).

On a

$$\alpha_p = K(p - p_0),$$

$$p_0 = 35 \text{ bars} \quad \text{et} \quad K = 1{,}93 . 10^{-10} \text{ Cb/g par g/s et par bar},$$

d'où la valeur de la charge massique

$$\Gamma = K(p - p_0) M.$$

L'hydrogène produit une charge négative de 4.10^{-11} Cb/g par détente de la pression 75 bars à la pression atmosphérique. La quantité d'électricité décroît linéairement avec la pression amont.

Lorsque les deux gaz sont mélangés, la condition de pression minimale amont se trouve maintenue et le seuil est indépendant de la composition du mélange; sa valeur est légèrement inférieure à celle de l'anhydride carbonique : elle est de l'ordre de 30 bars.

Sur la figure 4, on a représenté le réseau de courbes donnant la charge par unité de masse des mélanges en fonction de la concentration moléculaire en anhydride carbonique et de la pression amont. On peut constater que la charge massique est une fonction croissante de la pression. Par contre,

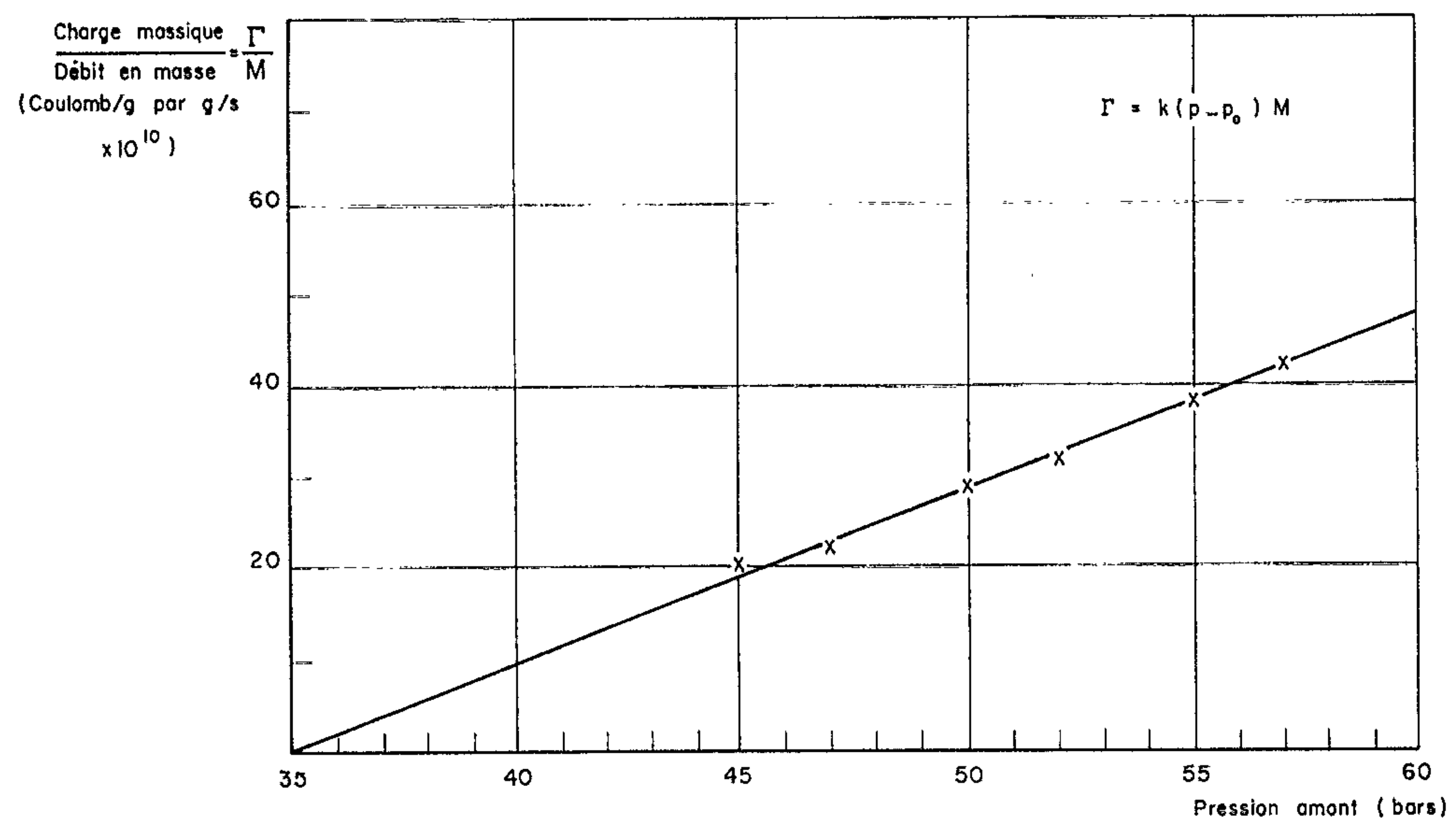


Fig. 3. — Charge massique fonction de la pression amont et du débit massique (CO_2 pur).

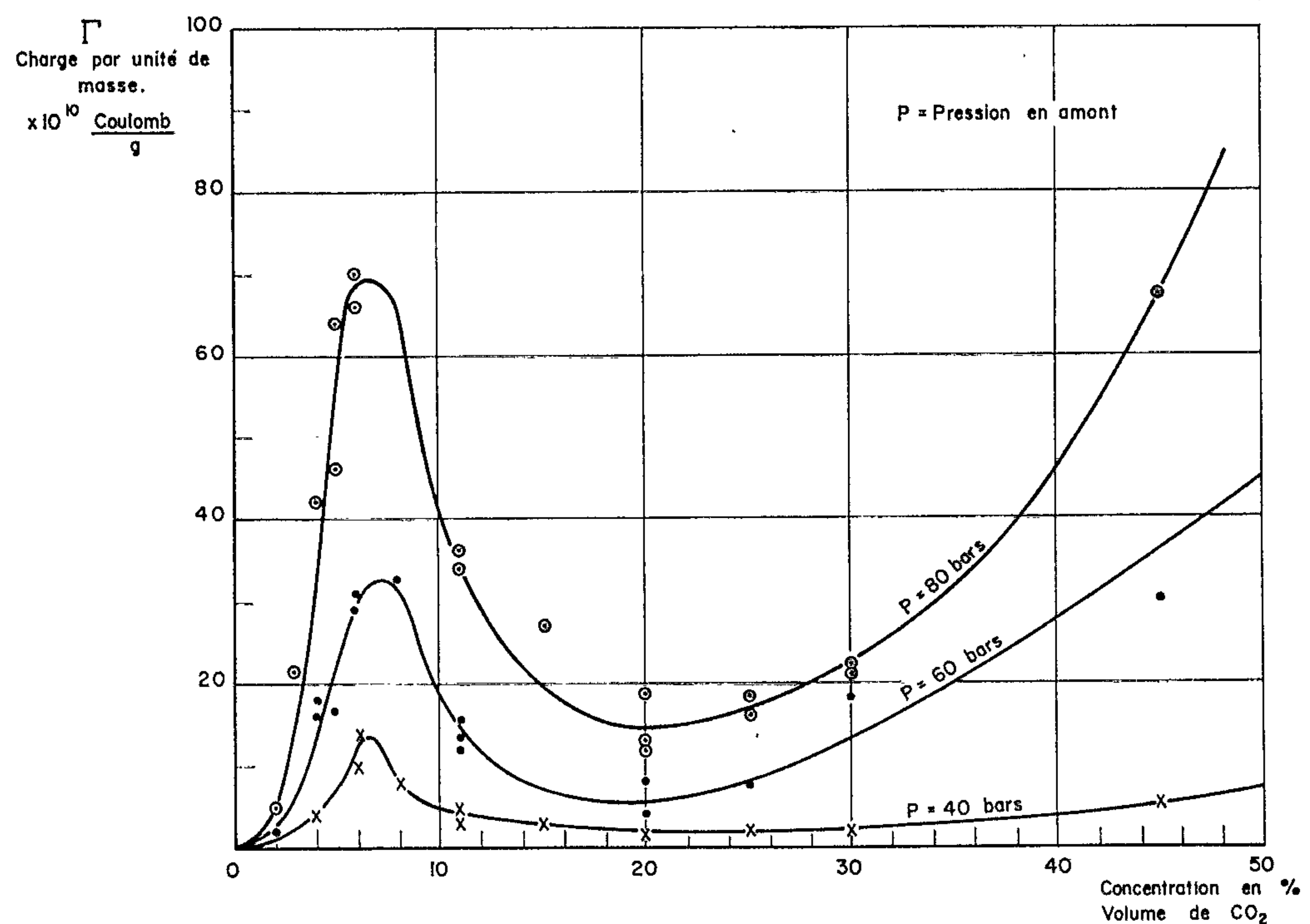


Fig. 4. — Charge par unité de masse des mélanges CO_2-H_2.

il n'y a pas de relation simple entre la concentration moléculaire de l'anhydride carbonique et la charge massique.

On remarquera qu'une faible pollution de l'hydrogène par l'anhydride carbonique peut favoriser les conditions critiques d'explosion de ce gaz en présence d'oxygène par décharge électrostatique.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) G. Schön, *Chemie Ingenieur Technik*, 6, 1962, p. 16.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble*, B. P. nº 269
et *Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*,
Grenoble, B. P. nº 319.)

MAGNÉTISME. — *Influence d'un ordre directionnel induit sur l'anisotropie magnétique de l'état désaimanté.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Barbier, Henri Ruby** et **Robert Vergne**, transmise par M. Louis Néel.

La désaimantation par application d'un champ magnétique alternatif d'amplitude décroissante conduit à un état magnétique anisotrope.
L'ordre directionnel créé par déformation élastique du réseau dans un alliage binaire ferromagnétique entraîne une évolution de cette anisotropie de l'état désaimanté.

Pour tracer une courbe de variation de l'aimantation d'un ferromagnétique, il est indispensable de définir un état de référence reproductible. En général, on choisit l'état désaimanté résultant de l'application d'un champ alternatif, de direction déterminée, d'amplitude lentement décroissante jusqu'à zéro.

L'expérience montre que pour un échantillon polycristallin, constitué de cristallites orientées au hasard, en général l'aimantation J (H) acquise par la substance dépend non seulement de l'intensité du champ $\vec{H}$, mais aussi de l'angle φ que font les directions du champ alternatif de désaimantation et du champ d'aimantation $\vec{H}$. L'état désaimanté de référence n'est pas un état magnétique isotrope. L'énergie d'aimantation, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour saturer l'échantillon dans la direction du champ $\vec{H}$ dépend également de cet angle φ.

J.-C. Barbier et B. Guion ([1]) ont montré l'existence du phénomène dans les substances dont l'anisotropie magnétique a un caractère cubique et son absence dans les corps magnétiquement uniaxes.

Nous nous proposons d'étudier l'évolution de l'anisotropie magnétique résultant du processus de désaimantation quand, dans un alliage binaire ferromagnétique de structure cubique, on introduit progressivement le caractère uniaxial, par des recuits sous tension croissante.

Pour cette étude, nous avons utilisé un fil polycristallin isotrope, d'alliage 55Fe-Ni, pratiquement exempt de tensions internes. La préparation, les traitements thermiques, la technique de mesure et de désaimantation des échantillons ont été décrites en ([2]) et ([3]).

Nous avons relevé les courbes d'aimantation de l'échantillon en lui appliquant un champ de mesure axial et en le désaimantant, soit suivant son axe, soit suivant une direction perpendiculaire ([3]). Nous noterons $J_x(H)$ la courbe d'aimantation obtenue dans le cas où la direction du champ de mesure coïncide avec celle du champ de désaimantation et $J_y(H)$ la courbe d'aimantation obtenue dans le cas où ces deux directions sont perpendiculaires. Nous avons envisagé uniquement le cas des désaiman-

tations complètes; c'est-à-dire le cas où le champ de désaimantation maximal est nettement plus grand que le champ coercitif [3].

Les deux courbes d'aimantation $J_x(H)$ et $J_y(H)$ sont nettement séparées dans les champs faibles et se rejoignent au voisinage de la saturation. La courbe *a* de la figure 1 représente $\Delta J = J_x - J_y$ en fonction du champ H. Le rapport $A = J_x/J_y$ est une fonction du champ qui passe par un maximum de l'ordre de 1,4 pour un champ qui vaut sensiblement 0,60 H_c ($H_c = 0{,}27$ Oe) et tend ensuite vers 1 (*fig.* 1, courbe *b*).

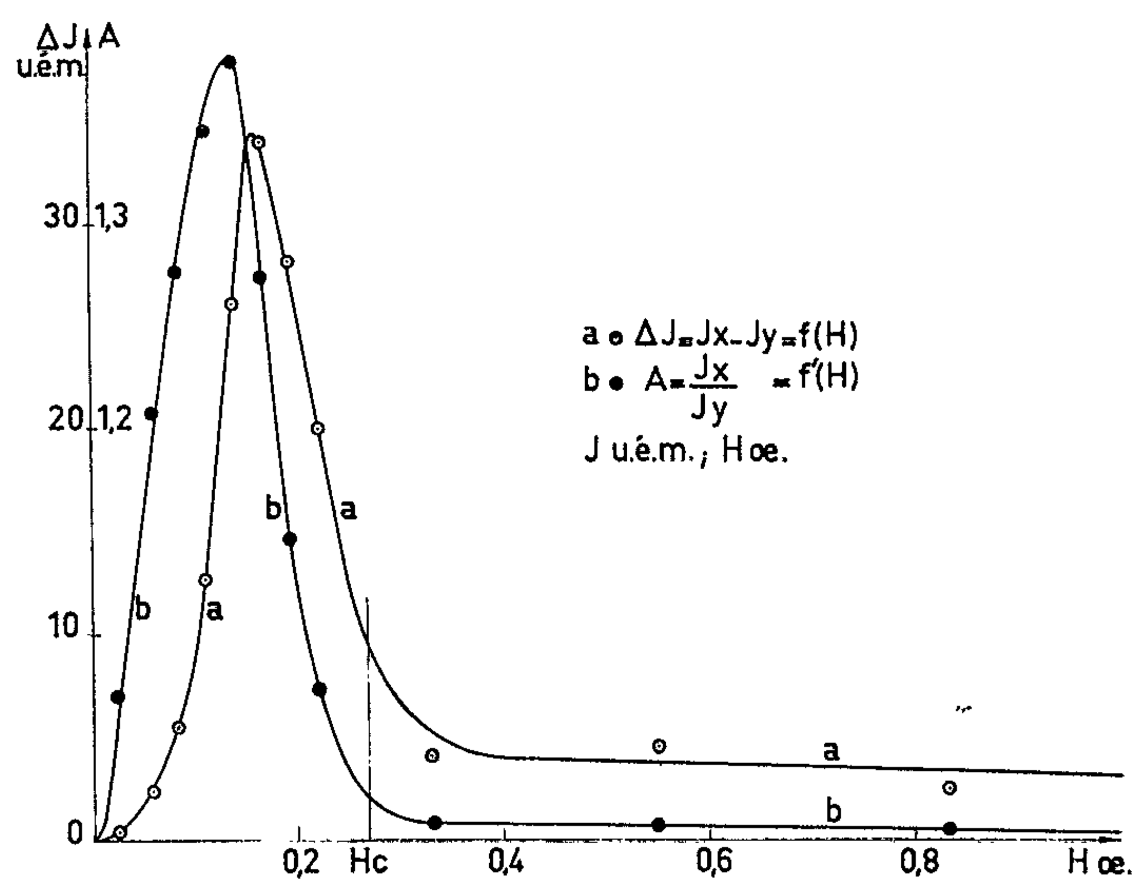


Fig. 1.

Nous avons introduit le caractère uniaxial en recuisant l'échantillon sous tension axiale au-dessus de la température de Curie ($T_C = 450°C$) suivant une technique décrite en [2]. La théorie [4] prévoit l'apparition d'une énergie d'anisotropie magnétique uniaxiale induite E_S, proportionnelle à la tension σ appliquée au cours du recuit. Nous avons effectué une série de traitements sous tension R_σ. La répartition des domaines de Weiss dans l'état désaimanté dépend alors non seulement du mode de désaimantation, mais aussi du traitement R_σ. Il en est de même de la courbe d'aimantation J(H) et de l'énergie d'aimantation W. L'anisotropie de désaimantation sera caractérisée par le maximum A_m du rapport J_x/J_y. Pour bien préciser l'influence de E_S, chaque traitement R_σ sera suivi d'un recuit R_0 à la même température, sans tension, qui détruit l'ordre directionnel créé par R_σ. Nous comparerons toujours A_m^σ mesuré après le traitement R_σ à A_m^0 mesuré après le traitement R_0 qui suit R_σ. Le résultat de nos mesures est donné sur la figure 2 (courbe *a*) qui représente la variation en fonction de σ de $A_m^\sigma - A_m^0$. On observe une variation linéaire de cette différence jusqu'à une tension de 1,5 kg/mm^{-2}; à partir

de cette tension la courbe s'infléchit et $A_m^\sigma - A_m^0$ décroît en valeur absolue. Une étude de l'évolution de l'état de référence R_0 montre un abaissement notable et irréversible de la courbe d'aimantation. Nos traitements ayant été faits à haute température (500°C) nous attribuons cet effet au fluage. Tout se passe du point de vue de la variation de $A_m^\sigma - A_m^0$ comme si le fluage contrariait l'effet de l'énergie d'anisotropie uniaxiale E_S introduite par le traitement R_0.

Nous avons représenté sur le même graphique (*fig.* 2, courbe *b*) les résultats obtenus par J.-C. Barbier et B. Guion sur un fil de même compo-

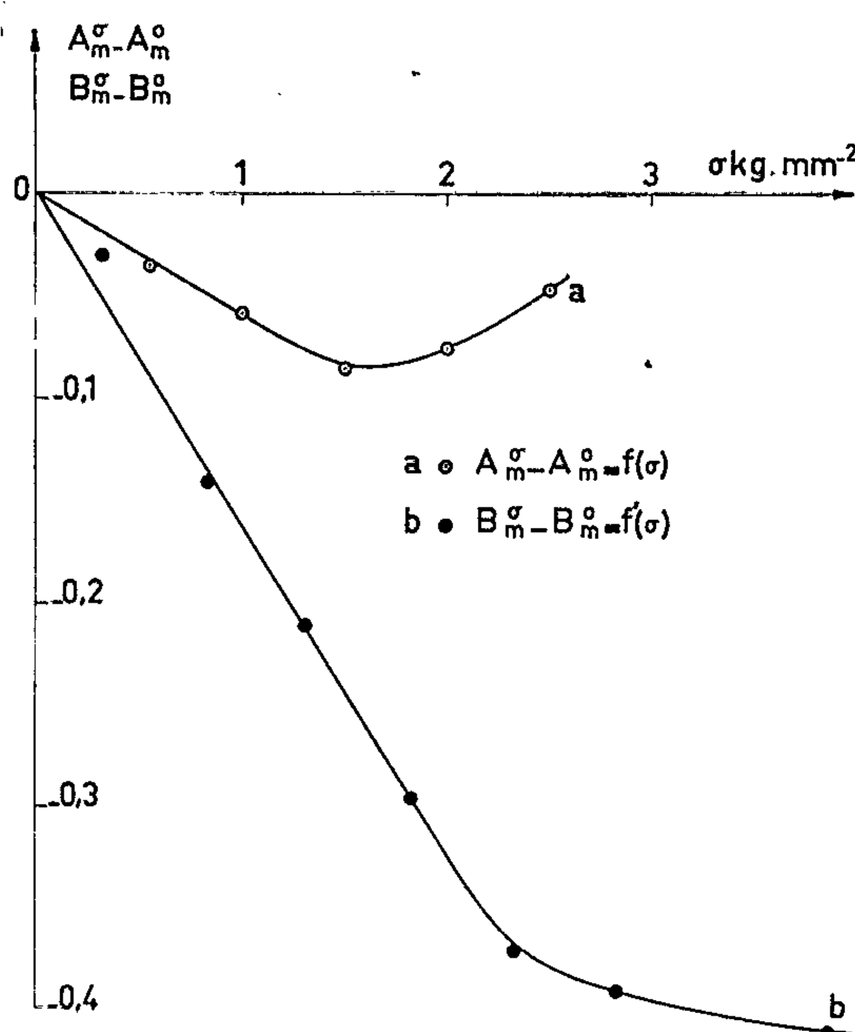


Fig. 2.

sition. Ces auteurs avaient introduit le caractère uniaxial en appliquant à l'échantillon, à la température ambiante, une traction σ maintenue au cours de la désaimantation. Les valeurs de σ utilisées correspondaient à des déformations élastiques. Appelons $B_m^\sigma - B_m^0$ la quantité correspondant à $A_m^\sigma - A_m^0$. On observe également une variation linéaire de $B_m^\sigma - B_m^0$ suivie cette fois d'une saturation [limite de $(B_m^\sigma - B_m^0) \simeq -0{,}41$], correspondant à la disparition de la majeure partie de l'effet quand le caractère uniaxial devient prépondérant.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) J.-C. Barbier et B. Ferlin-Guion, *J. Appl. Phys.*, 33, n° 3, 1962, p. 1226-1228.

(2) R. Vergne, *Thèse Doctorat*, Grenoble, 1962.

(3) B. Guion, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, 1961.

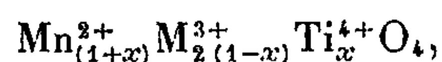
(4) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 224-239.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère.*)

MAGNÉTISME. — *Préparation, propriétés cristallines et magnétiques des spinelles de composition :* $Mn^{2+}_{(1+x)}V^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4$, *pour des valeurs de x comprises entre* 0 *et* 1. Note (*) de MM. **Gérard Villers**, **André Lecerf** et **Maurice Rault**, transmise par M. Louis Néel.

Description de la méthode de préparation de la solution solide $Mn^{2+}_{(1+x)}V^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4$ pour des valeurs de x comprises entre 0 et 1. Étude, en fonction de x, de la variation du paramètre cristallin, de la température de Curie et de l'aimantation à saturation. Proposition d'une interprétation des résultats obtenus.

Dans des Notes précédentes, nous avons décrit la préparation et les propriétés magnétiques de l'orthotitanate de manganèse Mn_2TiO_4 (1) et des spinelles de formule générale :



$$Mn^{2+}_{(1+x)}M^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4,$$

où $M^{3+} = Ti^{3+}$ (2) ou Cr^{3+} (3). Cette Note est consacrée aux spinelles substitués en vanadium trivalent : $M^{3+} = V^{3+}$.

La préparation de ces composés a été réalisée à partir d'un mélange aussi intime que possible, et en proportions calculées, de TiO_2, de V_2O_5 et de carbonate de manganèse. Les différents traitements thermiques effectués et les atmosphères correspondantes sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Atmosphère.	Température (°C).	Durée (h).
H_2 saturé en vapeur d'eau à 25°C	500	10
	1000	10
	1000	10
Azote R	1200	10

Le premier traitement à 500°C assure une réduction du pentoxyde de vanadium sans volatilisation; la réduction est terminée après le deuxième passage à 1000°C; le traitement à 1200°C permet d'achever les réactions entre oxydes et donne un produit final parfaitement homogène.

Le pouvoir réducteur des produits obtenus a été dosé de la façon suivante : une quantité connue de l'échantillon est introduite dans une solution d'acides sulfurique et phosphorique de concentration convenable et contenant un excès de fer ferrique. La dissolution est effectuée à ébullition sous un lent courant d'argon. Le fer ferreux formé est dosé par une solution titrée de bichromate de potassium, on en déduit le pouvoir réducteur global. Le pouvoir réducteur correspond exactement à la présence de la totalité du vanadium à l'état V^{3+} avec une précision moyenne de 1 %. Nous admettons donc que le vanadium est trivalent, le manganèse bivalent et le titane tétravalent, d'où la formule : $Mn^{2+}_{(1+x)}V^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4$, puisque l'analyse radiocristallographique montre la présence exclusive d'une phase à structure spinelle.

Une première série d'échantillons a été refroidie sous azote R de 1200 à 900°C à 20°/h, puis de 900 à 450°C à 10°/h. Une seconde série a été trempée à l'eau à partir de 1200°C. Nous avons vérifié que ces traitements thermiques ne modifiaient pas la composition des divers échantillons.

Nous avons mesuré, pour chaque composition, la valeur a du paramètre cristallin de la maille cubique. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement par la courbe de la figure 1. On remarque que le paramètre augmente régulièrement en même temps que x, ce qui se justifie par la

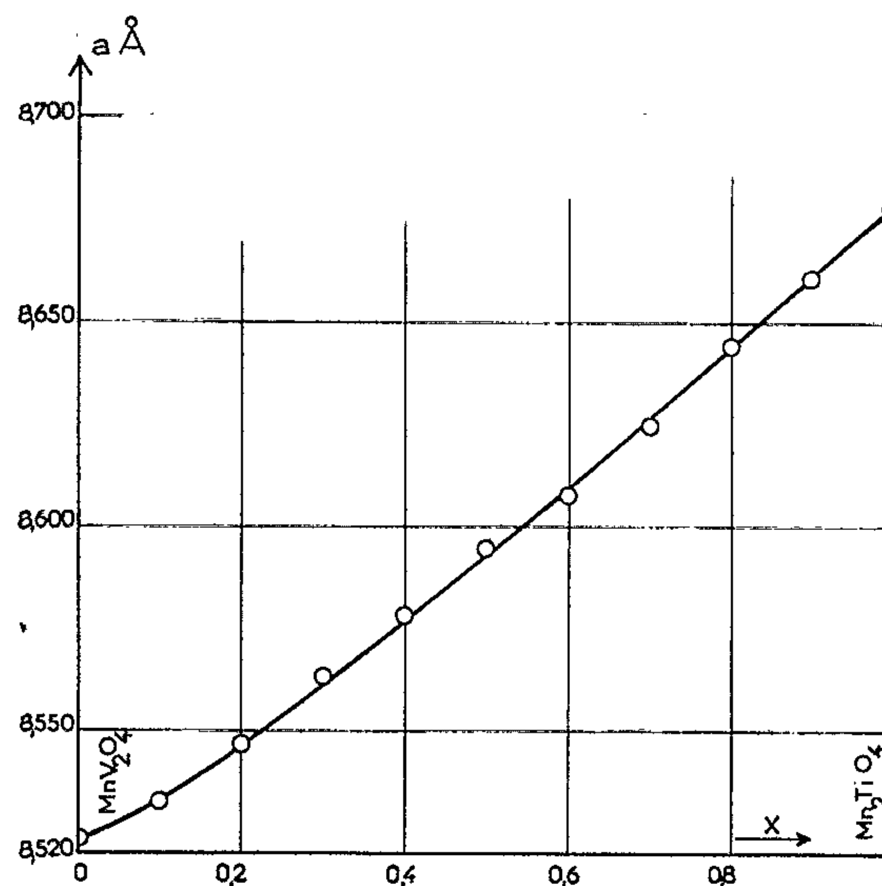


Fig. 1.

substitution en quantités égales des ions Mn^{2+} et Ti^{4+} aux ions V^{3+} moins volumineux. On notera que les valeurs trouvées sont légèrement inférieures à celles obtenues à partir de la loi de Végard, l'écart étant plus accentué dans la région de MnV_2O_4. Ces résultats cristallographiques montrent donc que la solution solide : $Mn_{(1+x)}V_{2(1-x)}Ti_xO_4$, est continue depuis MnV_2O_4 jusqu'à Mn_2TiO_4. Aucune variation de paramètre, aux erreurs expérimentales près, n'a été observée entre les échantillons refroidis lentement et les échantillons trempés.

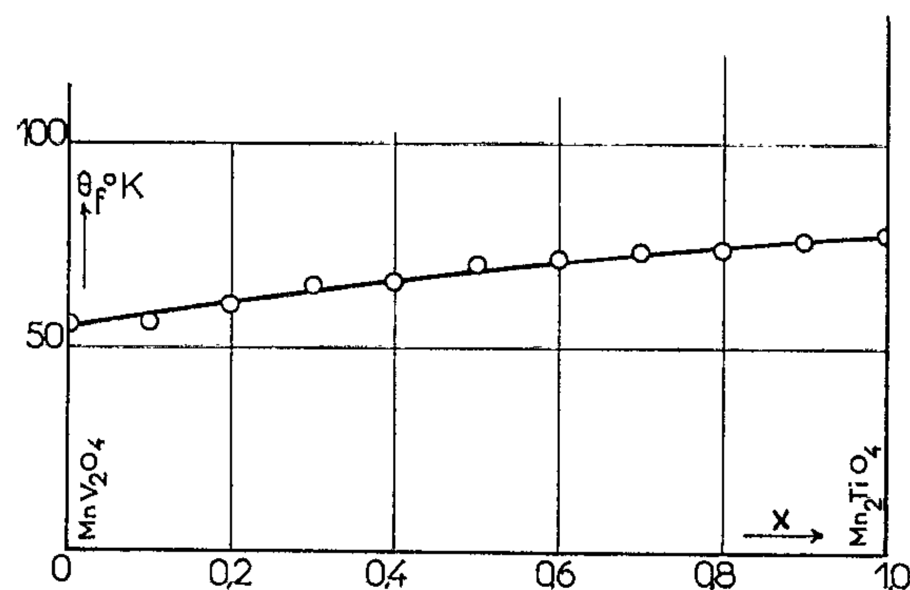


Fig. 2.

La détermination des températures de Curie θ_f°K a été faite avec un appareil spécialement adapté pour les basses températures; son principe et sa description feront l'objet d'une publication ultérieure ([4]).

La courbe de la figure 2 traduit la variation de θ_f°K en fonction de x. On observe que θ_f°K augmente régulièrement depuis 56°K pour MnV_2O_4 ([5]) jusqu'à 78°K pour Mn_2TiO_4. Cette croissance de θ_f°K, quand x augmente, peut s'expliquer par le passage progressif d'interactions plus faibles dans la structure normale de MnV_2O_4, à des interactions plus fortes dans Mn_2TiO_4 de structure inverse.

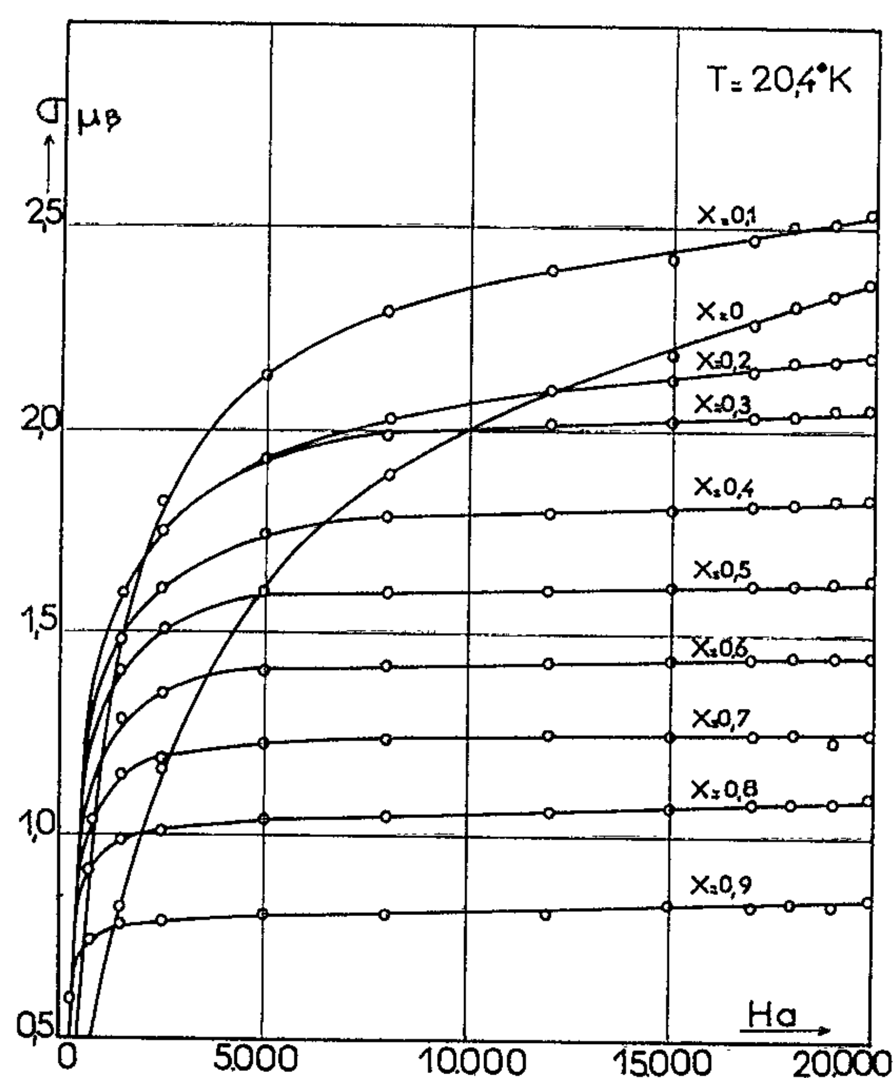


Fig. 3.

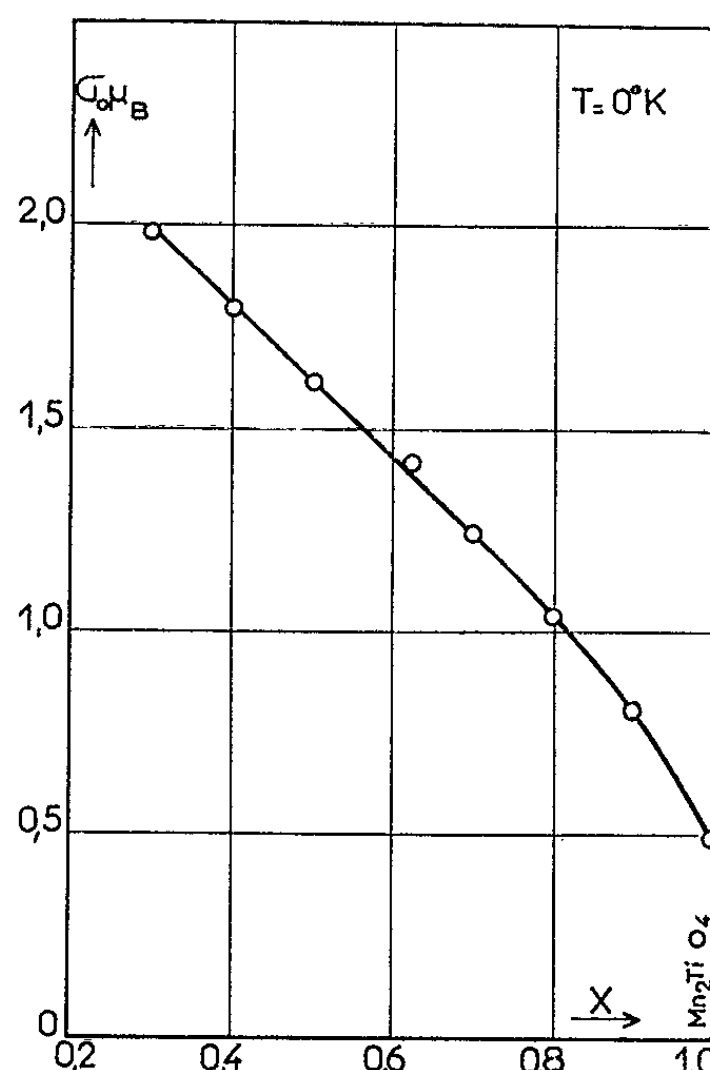


Fig. 4.

Avec notre dispositif expérimental, nous n'avons pas mis en évidence, pour une même valeur de x, de variation sensible de θ_f°K entre les échantillons refroidis lentement et les échantillons trempés. Rappelons que pour Mn_2TiO_4 ([1]) les échantillons refroidis lentement et trempés possèdent des structures différentes, respectivement : quadratique ($Mn_2TiO_4\,\alpha$) et spinelle ($Mn_2TiO_4\,\beta$). La température de Curie du spinelle est 78°K, celle de $Mn_2TiO_4\,\alpha$, 69°K.

Le faisceau de courbes représenté sur la figure 3 donne, pour les différentes compositions, la valeur de l'aimantation $\sigma\,\mu_B$ (moment magnétique exprimé en magnétons de Bohr et rapporté à la molécule-gramme) en fonction du champ appliqué H_a, à la température de l'hydrogène liquide. Ces courbes sont relatives à la série d'échantillons refroidis lentement. On constate, pour les faibles valeurs de x, que la saturation est loin d'être atteinte dans des champs de 20 000 Oe, ce qui traduit, en particulier,

la présence d'une forte anisotropie magnétique à basse température; anisotropie qui, d'ailleurs, diminue rapidement quand x augmente.

Pour des valeurs de x comprises entre 0,3 et 1, zone dans laquelle, d'après nos courbes d'aimantation, les extrapolations sont admissibles, nous avons tracé sur la figure 4 la variation, en fonction de x, de $\sigma_0\ \mu_B$, valeur de l'aimantation à 0°K. $\sigma_0\ \mu_B$ a été obtenu de la façon suivante : on extrapole tout d'abord à champ nul les courbes $\sigma\ \mu_B = f(H_a)$ pour les températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides; ensuite, les valeurs obtenues sont extrapolées jusqu'à $T = 0$.

La décroissance régulière de l'aimantation, dans cet intervalle de compositions, peut s'expliquer qualitativement par la présence d'ions Mn^{2+} en quantités régulièrement croissantes sur les sites octaédriques. Pour les valeurs de x comprises entre 0 et 0,3 la structure magnétique est vraisemblablement différente.

Enfin, nous avons remarqué, à la température de l'hydrogène liquide, que les échantillons trempés accusaient une légère augmentation de $\sigma_0\ \mu_B$.

Ultérieurement, nous envisageons de poursuivre ces études, d'une part, par diffraction de neutrons pour déterminer la structure magnétique de ces spinelles; d'autre part, dans des champs beaucoup plus intenses, ce qui nous permettra peut-être d'atteindre la saturation des composés correspondant à de faibles valeurs de x.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) A. Hardy, A. Lecerf, M. Rault et G. Villers, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3462.

(2) G. Villers et A. Lecerf, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1764.

(3) M. Rault, A. Lecerf et G. Villers, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4553.

(4) G. Villers et R. Buhl, *J. Phys. Rad.*, à paraître.

(5) R. Plumier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2244.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur la transformation directe des forces électromagnétiques pulsatoires, en forces alternatives. Perspectives de développement des moteurs linéaires du type électromagnétique.* Note (*) de M. **Mathieu Marinesco**, transmise par M. Louis Néel.

Description d'une méthode qui, partant d'une source de courant alternatif, permet d'obtenir, au moyen des forces électromagnétiques, de moyennes et grandes puissances, fournies sous forme de forces et mouvements alternatifs.

Énoncé et stade actuel du problème. — Pour obtenir à partir de l'énergie électrique, du travail mécanique, développé sous forme de forces et mouvements alternatifs, on a encore recours, actuellement, soit aux forces électrodynamiques, soit aux forces électromagnétiques.

Néanmoins, la puissance qu'on peut obtenir au moyen de l'un ou de l'autre de ces deux genres de forces ne dépasse pas l'ordre de grandeur du watt, ce qui, tout en étant pleinement suffisant dans les applications de la technique des courants faibles, ne l'est plus quand on passe à celle des courants forts, alors qu'on veut réaliser des moteurs linéaires, dont la puissance doit dépasser de beaucoup une dizaine de watts.

Pour mettre en œuvre les forces électrodynamiques dans ce but, le problème qui se pose et qui rend une telle solution impraticable est celui de la réalisation des champs magnétiques intenses, nécessaires à la production des forces suffisantes pour équilibrer à l'état dynamique, les forces d'inertie de l'organe mobile en vibration ([1]).

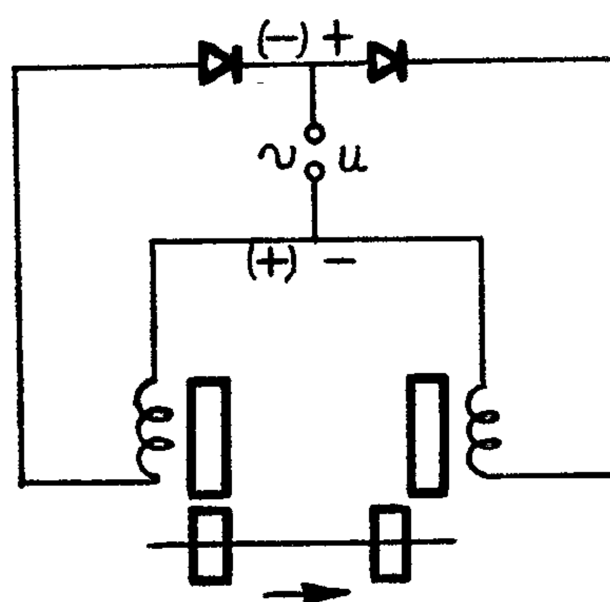
Par contre, si au moyen de forces électromagnétiques on peut réaliser des forces dont l'ordre de grandeur suffirait à équilibrer les forces d'inertie de l'organe mobile, le fait que le sens de ces forces soit indépendant de celui du courant excitateur (loi quadratique qui lie la force au courant) entraîne pour conséquence la production d'une force pulsatoire à partir d'un courant sinusoïdal, d'où la nécessité d'équilibrer la composante constante de cette force pulsatoire, par une force antagoniste, élastique, dont le support matériel (ressort ou membrane) devient d'un encombrement excessif quand on passe à la production de puissances industrielles utilisant ce genre de forces.

Le problème ainsi posé, sa réalisation pratique serait donc de pouvoir obtenir directement, en partant de courants sinusoïdaux, des forces électromagnétiques alternatives d'attraction et répulsion et supprimer ainsi la nécessité de la présence de forces élastiques antagonistes intermédiaires, nécessaires à équilibrer la composante constante présente dans le cas de forces électromagnétiques pulsatoires.

Nos recherches, engagées dans cette voie, nous ont démontré que la chose est réellement possible et ceci d'une manière simple, ce qui paraît

assurer, dès maintenant, une perspective prometteuse au développement des moteurs linéaires. Elles apportent une nouvelle contribution à nos travaux antérieurs dans ce domaine [(2), (3)].

Description de la méthode employée. — On utilise deux circuits électriques et deux circuits magnétiques dont les parties mobiles (armature) sont couplées mécaniquement, étant situées sur un même axe, mais disposées de manière non symétrique par rapport aux parties fixes correspondantes (stators) des circuits magnétiques, de sorte qu'au moment où l'une des armatures se trouve juste en face de son stator, l'autre se trouve en dehors du sien et à l'extrémité de la course, ainsi que le montre schématiquement la figure 1.



Le courant électrique étant introduit, alternativement, tantôt dans l'un, tantôt dans l'autre des deux circuits électriques, et ceci toujours au moment où les armatures mobiles respectives se trouvent en dehors de leurs stators et juste à l'extrémité de leur course, elles seront sollicitées, tantôt directement, tantôt indirectement à travers l'axe commun, par des forces ayant toujours le sens de leur vitesse, effectuant le maximum de travail possible. Tout se passe comme si chaque armature était sollicitée, à tour de rôle et successivement, tantôt par une force d'attraction directe, tantôt par une force de répulsion indirecte, de la part du stator correspondant.

La distribution du courant dans l'un ou l'autre des circuits électriques, se fait simplement, en coupant, au moyen d'un redresseur inséré dans chacun de ces circuits, alternativement, l'une ou l'autre des alternances de la tension d'alimentation.

Il s'ensuit aussi que la fréquence du mouvement est égale à celle du courant.

Résultats théoriques. — L'analyse mathématique du fonctionnement d'un tel ensemble de circuits, fondée sur l'hypothèse d'une force sinusoïdale de pulsation Ω appliquée à un système matériel de masse m et

de résistance (frottement visqueux) r, met en évidence l'existence de deux régimes de fonctionnement :

a. Un régime sinusoïdal caractérisé par une relation de résonance « électromécanique » définie par l'expression

$$s_1 . \Omega = \frac{2}{\sqrt{\eta}} \sqrt{\frac{\mathcal{C}_{em}}{m}}, \tag{1}$$

où $\mathcal{C}_{em}$, travail des forces électromagnétiques pendant une demi-période du mouvement, s_1, course de l'armature mobile, égale au double de l'amplitude du mouvement sinusoïdal;

$$\eta = 1 + \frac{1}{2} y; \qquad y = \frac{rT}{2m}; \qquad \Omega = 2\frac{\pi}{T};$$

b. Un régime périodique contenant un terme sinusoïdal et un terme transitoire, et dont la vitesse n'est pas nulle aux extrémités de la course; celle-ci doit donc être limitée par deux obstacles contre lesquels l'armature vient à buter, cédant ainsi une partie de son énergie cinétique. En augmentant r ou en diminuant Ω on peut réduire l'énergie consommée en percussions aux extrémités de la course, autant qu'on veut. La relation de résonance électromécanique, dans ce cas, est donnée par

$$s_2 . \Omega = \frac{2}{\sqrt{\mu}} \sqrt{\frac{\mathcal{C}_{em}}{m}}, \tag{2}$$

où

$$\mu = \frac{2k_a}{K} + \frac{2}{K^2}\left[(1 + k_r^2) + 2\frac{\pi^2 + y^2}{\pi}\right];$$

k_r, rapport entre la vitesse « réfléchie » à la vitesse « incidente »; par rapport à l'obstacle.

$k_a = 1 - k_r^2$, coefficient d'absorption de l'obstacle;

$K = (1 + k_r)(\pi/y) + 2(y/\pi)$ pour $y > 2$.

En comparant (1) à (2) on voit que si $\mu \lessgtr \eta$, on a $s_2 \gtrless s_1$, ce qui signifie que le terme transitoire fait augmenter, ou diminuer la vitesse moyenne de l'armature, laquelle vient à parcourir ainsi, dans la même durée, un espace plus ou moins grand, suivant la valeur de k_a ou celle de r, si celles de $\mathcal{C}_{em}$, m et T restent constantes.

Dans le circuit électrique, le changement de régime de a à b se manifeste, pour $\mu < \eta$, par une baisse de courant, à la suite de l'augmentation de vitesse, suivant la relation

$$i = \frac{l(t) - \dfrac{\partial \varphi}{\partial x} v(t)}{R}, \tag{3}$$

Pour $\mu > \eta$, c'est le contraire qui a lieu. L'expérience vérifie pleinement ces conclusions de la théorie.

Les moteurs linéaires, à forces électromagnétiques alternatives, qui en résultent par application de la méthode qui vient d'être décrite, réalisent des performances supérieures à celles des meilleurs moteurs rotatifs, actuels, sous le rapport du rendement, facteur de puissance, puissance spécifique.

(*) Séance du 8 mars 1965.
(1) E. R. LAITHWAITE, *Proc. Inst. Electr. Engrs*, 109, A, n° 47, octobre 1962.
(2) M. MARINESCO, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3578.
(3) M. MARINESCO, *Rev. gén. Électr.*, 72, n° 11, 1963, p. 565.

(27, *rue Julius-Fucic, raion 1 mai, Bucarest, Roumanie.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Influence de la densité et de la température sur le déplacement et l'intensité du « satellite bleu » de la raie 2 537 Å du mercure perturbé par l'hélium sous pression.* Note (*) de M. **Raoul Granier** et Mme **Janine Granier**, présentée par M. René Lucas.

On présente les premiers résultats concernant l'effet de la température, à différentes densités, sur la position de la raie perturbée et celle de son satellite. On montre également l'influence de la température sur l'intensité relative de la raie et de son satellite.

De nombreux résultats expérimentaux, concernant la position et quelques fois l'intensité des « satellites bleus » en fonction de la densité du milieu perturbateur, ont été accumulés par différents auteurs, en particulier Ch'en ([1]). Plusieurs théories ont été proposées [([2]) à ([5])], sans que les résultats expérimentaux actuellement disponibles permettent de se faire une idée exacte sur l'origine de ces bandes. Pensant que l'influence de la température pouvait être un facteur important dans la discussion de ces théories, nous avons entrepris ce travail qui est, à notre connaissance, le premier à mettre en évidence l'influence considérable de la température sur la position et sur l'intensité relative de ce satellite.

La position du satellite à diverses pressions et températures peut être repérée, soit par rapport à la fréquence ν_r de la raie de résonance du mercure perturbé par l'hélium dans les mêmes conditions de pression et de température, soit par rapport à la fréquence ν_0 de la raie d'absorption non perturbée. Sur la figure 1 nous avons porté, pour plusieurs températures, le déplacement relatif du satellite : $\nu_s - \nu_r$ exprimé en cm^{-1} en fonction de la densité d'hélium exprimée en amagats. Il est significatif de constater que par extrapolation vers les basses densités ces courbes paraissent tendre vers une limite commune, sensiblement voisine de $(\nu_s - \nu_r)_{d \to 0} = 125 \pm 10\ cm^{-1}$, où $\nu_s = 39\,550\ cm^{-1}$. Une telle régularité ne se manifeste pas dans la représentation du déplacement absolu du satellite : $\nu_s - \nu_0$.

L'influence de la densité sur la fréquence du satellite apparaît clairement sur la figure 1 qui représente des résultats expérimentaux obtenus à des pressions d'hélium allant jusqu'à 1500 kg/cm². Cette influence avait d'ailleurs déjà été signalée par Robin ([6]). Malheureusement aucune des théories actuelles n'explicite de façon quantitative cette dépendance et nous ne les discuterons donc pas dans la présente Note.

L'influence de la température est considérable à forte densité, mais s'affaiblit en même temps que décroît la pression du gaz perturbateur. De plus cette influence paraît, du moins aux densités pas trop élevées, tendre vers une limite lorsque la température croît.

Sur les figures 2 et 2 *bis*, nous avons tracé les isobares des déplacements du satellite : $\nu_s - \nu_r$ et de la raie : $\nu_r - \nu_0$ [7] en fonction de la température. Ces courbes, où ne figurent que trois ou quatre valeurs expéri-

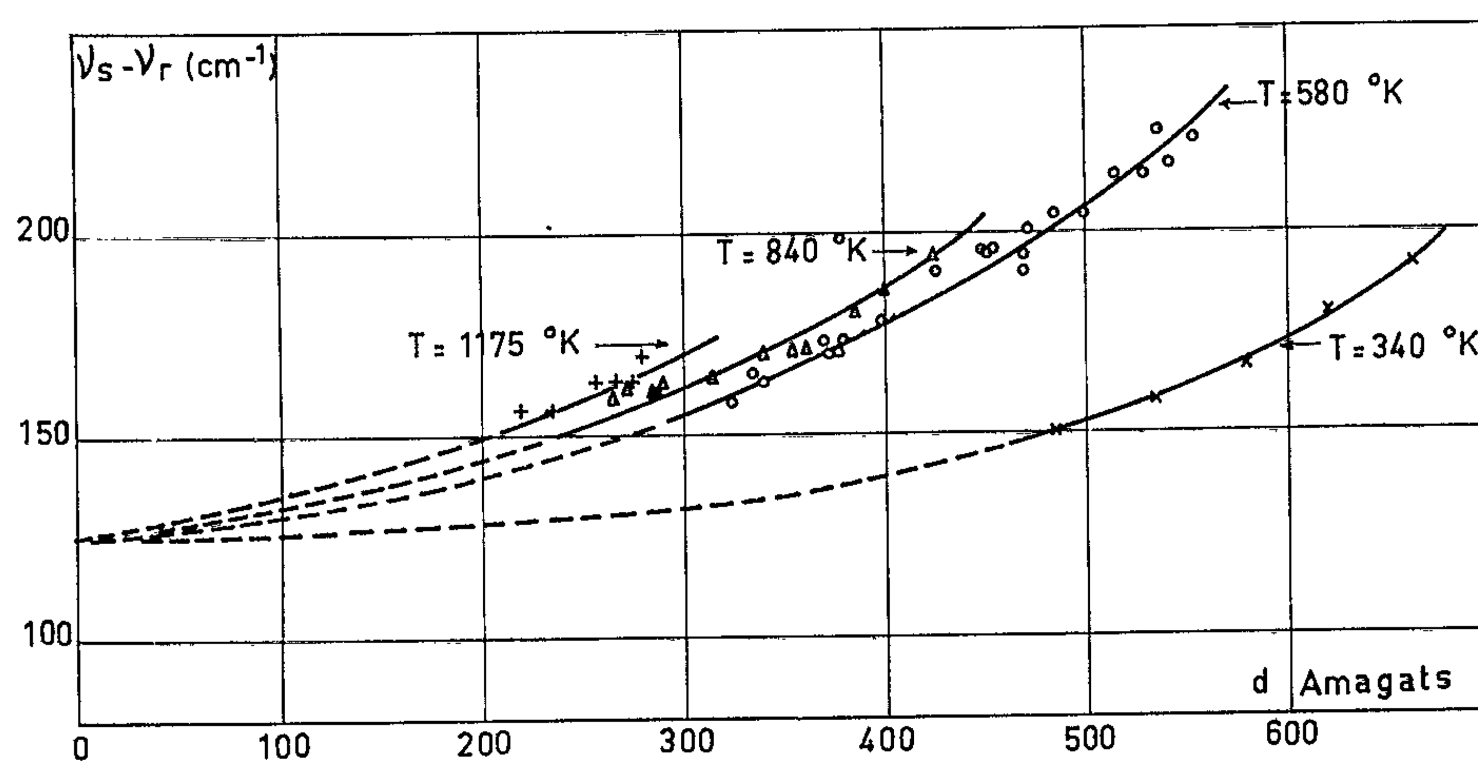


Fig. 1.

mentales ne sauraient prétendre à beaucoup de rigueur. Elles nous paraissent pourtant suggérer l'idée que le mécanisme de l'effet de température sur le satellite et sur la raie est différent. D'ailleurs Ch'en [8] a

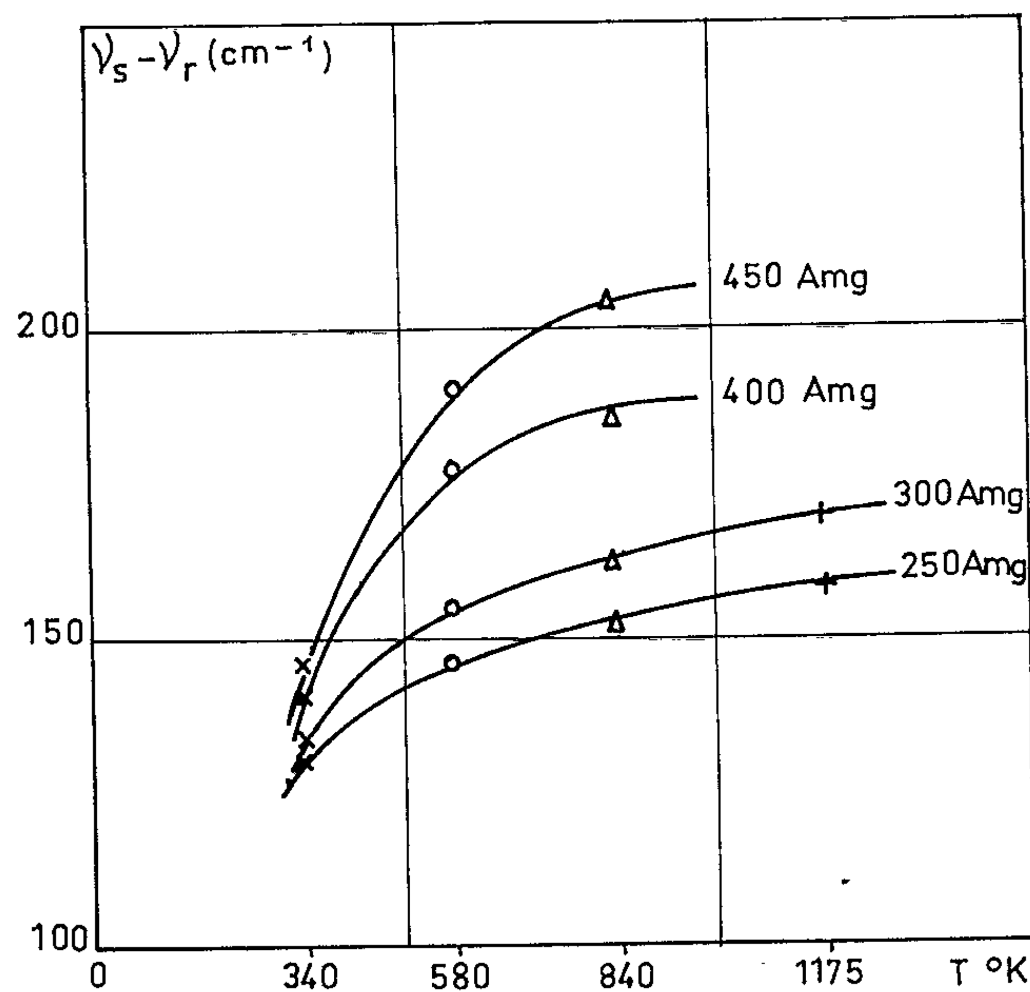


Fig. 2.

montré que la position du satellite était indépendante de la masse du perturbateur, ce qui n'est pas, comme nous l'avons signalé [[9], [10]] le cas pour la raie. Il ne s'agirait donc pas d'un simple effet cinétique.

Nous avons aussi comparé les densités d'absorption du satellite et de la raie en fonction de la pression et de la température. L'influence de la pression sur le rapport D_s/D_r de la densité d'absorption du satellite à celle de la raie perturbée, observée sur le même spectre, avait déjà été

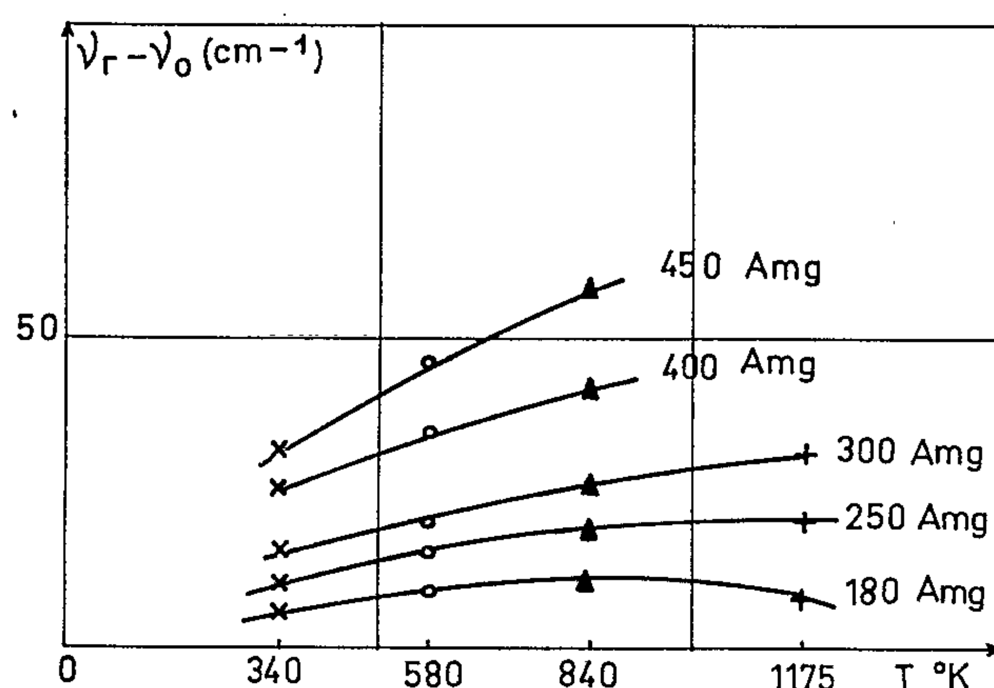


Fig. 2 *bis*.

signalée par Robin ([6]). Mais l'influence de la température qui apparaît sur les courbes de la figure 3 est un résultat nouveau qui semble exclure l'interprétation du satellite comme liée à l'existence d'une pseudo-molécule :

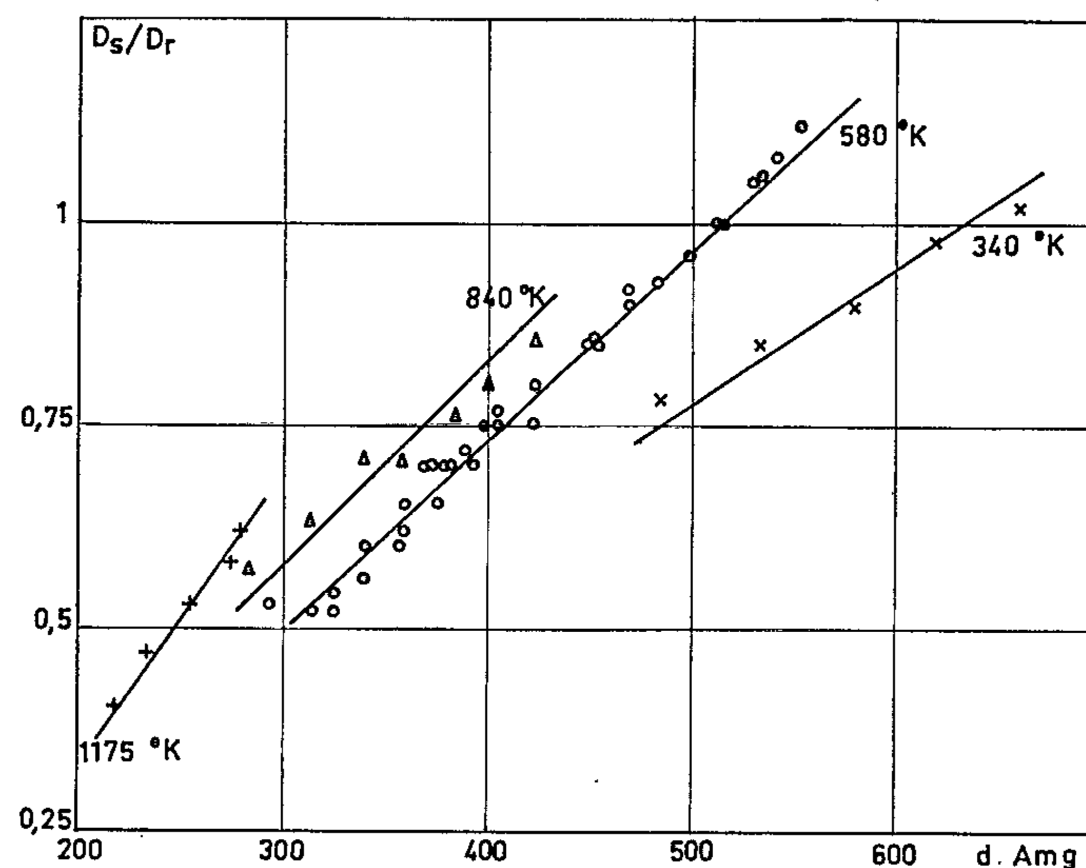


Fig. 3.

la probabilité d'existence de celle-ci devant certainement décroître à haute température et entraîner l'affaiblissement du satellite.

Si l'absence de résultats théoriques quantitatifs sur les satellites ne permet pas de confrontation fructueuse avec nos mesures expérimentales,

nous pensons néanmoins que ces quelques courbes suggèrent plusieurs remarques :

L'écart de fréquence $\nu_s - \nu_r$ paraît plus représentatif du comportement du satellite que $\nu_s - \nu_0$; d'ailleurs selon les conceptions de Mlle Leycuras (5) la quantité $\nu_s - \nu_r$ représenterait la fréquence d'oscillation du plasma qui s'ajouterait à la fréquence de la raie perturbée pour donner naissance au satellite.

L'influence de la température sur l'écart satellite-raie augmente considérablement avec la densité, ce qui pourrait s'interpréter comme un effet lié aux chocs multiples ou à la prédominance des forces répulsives.

A densité donnée, $\nu_s - \nu_r$ semble tendre vers une limite en fonction de la température (*fig.* 2). Dans l'interprétation de Mlle Leycuras la quantité $\nu_s - \nu_r$ est directement reliée à la distance minimale d'approche des deux atomes. Or les résultats de mesures thermodynamiques montrent que cette distance diminue lorsque la température augmente et tend vers une limite, ce qui serait en accord avec nos résultats.

Une discontinuité, malheureusement mal précisée par suite de l'absence de résultats à basse température, apparaît sur les courbes de la figure 2 au voisinage de 300°K. Il est possible qu'elle corresponde au passage des chocs non adiabatiques aux chocs adiabatiques; mais la question se pose de savoir si la température de 300°K ne représente pas un seuil critique au-dessous duquel l'existence du satellite ne serait plus possible.

Nous pensons que ces quelques résultats expérimentaux aideront au choix d'une théorie satisfaisante des satellites bleus.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) S.Y. Ch'en et M. Takeo, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 62.
(2) L. Klein et H. Margenau, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1556.
(3) A. Michels, H. de Kluiver et C. A. Ten Sel Dam, *Physica*, 25, 1959, p. 1321.
(4) O. Jefimenko, *J. Clem. Phys.*, 39, 1963, p. 2457.
(5) Y. Leycuras, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5833.
(6) J. Robin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1491.
(7) R. Granier et J. Granier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 92.
(8) O. Jefimenko et S. Y. Ch'en, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 913.
(9) R. Granier, J. Granier et E. de Croutte, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3622.
(10) R. Granier et J. Granier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2627.

(Laboratoire des Hautes Pressions du C.N.R.S.,
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)*

SEMI-CONDUCTEURS. — *Calcul du couplage par effet Hall entre deux guides rectangulaires orthogonaux, couplés suivant le petit côté, par l'intermédiaire d'un semi-conducteur; comparaison avec quelques résultats expérimentaux.* Note (*) de MM. **Daniel Bonnet** et **Jean Roch**, transmise par M. Auguste Rousset.

En tenant compte de la propagation des ondes dans un milieu d'indice complexe, on détermine l'expression du champ électrique créé par effet Hall sur la face de sortie d'un échantillon d'épaisseur voisine de $\lambda/10$. Le couplage théorique est comparé aux valeurs expérimentales dans l'hypothèse $\omega\tau \lessdot 1$.

Dans une Note [1] précédente, nous avons décrit un dispositif hyperfréquence inspiré de celui de Hambleton et Gärtner [2], [3], permettant l'étude de l'effet Hall dans la bande Q des ondes millimétriques.

Une analyse élémentaire du phénomène avait montré la possibilité de déduire la mobilité des porteurs, de la formule $u = (1/B)(P_s/P_e)^{1/2}$ où P_s et P_e sont respectivement les puissances de sortie et d'entrée et B l'induction magnétique.

Les mesures que nous avons effectuées ont toujours donné des valeurs du rapport P_s/P_e telles que les mobilités déduites de la formule précédente étaient très inférieures aux valeurs que laissait prévoir l'expression théorique de la mobilité en haute fréquence, soit

$$u = u_0[1 + (\omega\tau)^2]^{-\frac{1}{2}}$$

où u_0 est la mobilité en courant continu et τ le temps de relaxation des charges. La décroissance du couplage avec la fréquence pourrait être attribuée à une absorption de la puissance incidente par le semi-conducteur; mais cette hypothèse doit être écartée, car si l'on revient à une représentation physique de la propagation des ondes dans un guide rectangulaire; on constate que les ondes réfléchies par l'échantillon ne reviennent plus sur celui-ci, mais donnent naissance à un phénomène d'interférence avec l'onde directe, qui se traduit par une atténuation à distance. Nous avons en effet constaté des pertes d'énergie de 5,5 dB avec le germanium type N, de conductivité $2{,}5\,\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$ et de 6,3 dB pour le germanium type P, les autres caractéristiques étant inchangées.

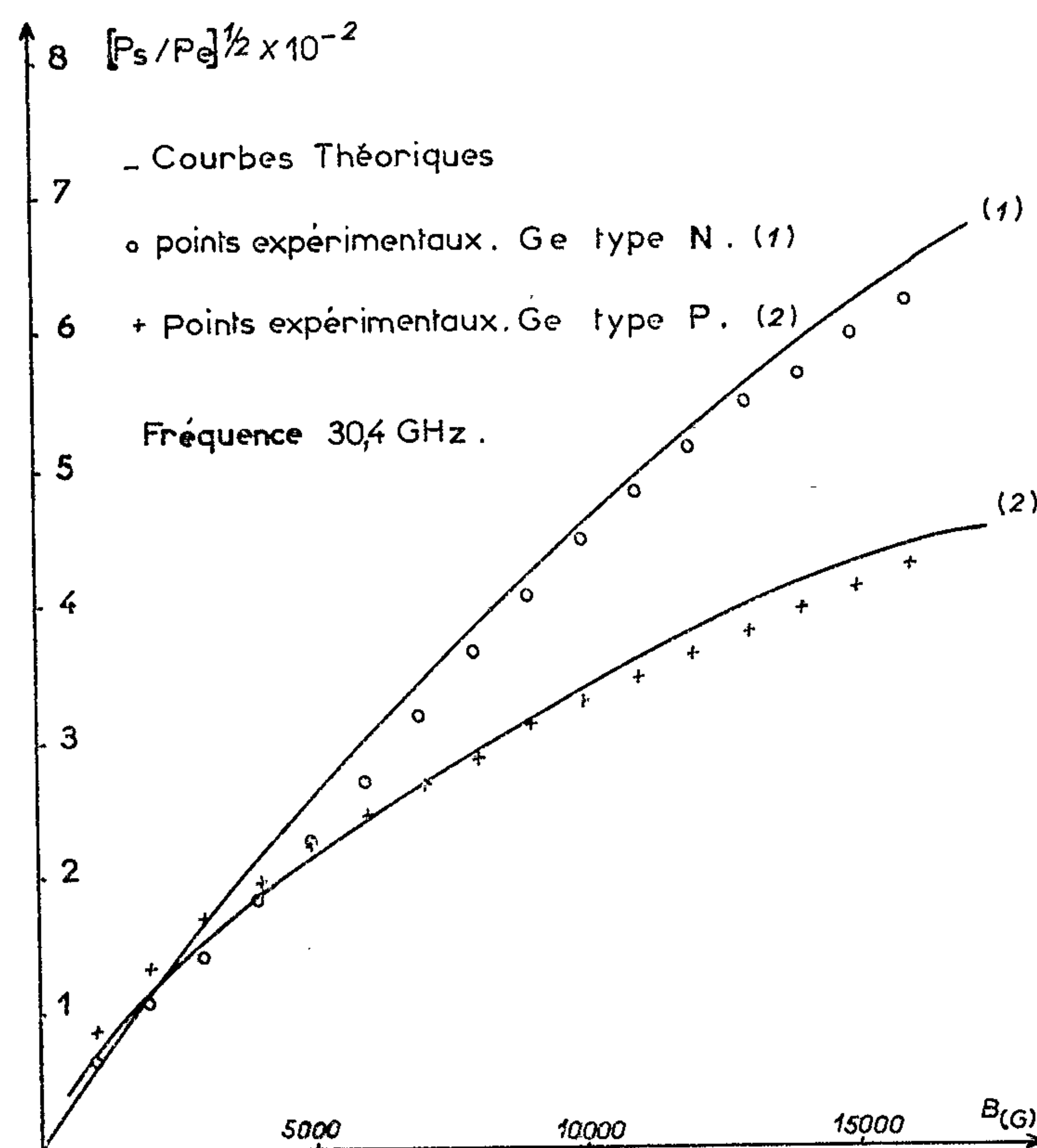
Calcul du couplage par effet Hall entre deux guides rectangulaires orthogonaux couplés suivant le petit côté par l'intermédiaire d'un semi-conducteur. — L'échantillon reçoit une onde électromagnétique sous l'incidence i définie par la relation $\sin i = \lambda/\lambda_g$. La pulsation ω de cette onde, peut suivant la nature du semi-conducteur, être ou non comparable à l'inverse du temps de relaxation des charges $(1/\tau)$.

Le semi-conducteur, par sa bande de conduction, se présente comme un milieu à constante diélectrique complexe $K_1 - j\,K'_1$ (⁴), avec

$$K_1 = K - \frac{\gamma_0}{\varepsilon_0 \omega} \frac{\omega\tau\,[1 + (\omega\tau)^2 - (u_0 B)^2]}{[1 + (\omega\tau + u_0 B)^2][1 + (u_0 B - \omega\tau)^2]},$$

$$K'_1 = \frac{\gamma_0}{\varepsilon_0 \omega} \frac{1 + (\omega\tau)^2 + (u_0 B)^2}{[1 + (\omega\tau + u_0 B)^2][1 + (u_0 B - \omega\tau)^2]}$$

où K est la constante diélectrique statique et γ_0 la conductivité.



L'épaisseur du semi-conducteur étant de l'ordre du 1/10 de la longueur d'onde, la transmission s'effectuera avec réflexions multiples sur les faces Σ et Σ' de l'échantillon.

Si $E_y = U_0 e^{-jk(x \sin i + z \cos i)}$ est le champ électrique de l'onde incidente, les relations de continuité nous permettent d'écrire que le champ électrique $E_{y(d)}$ sur la face de sortie Σ' est

$$E_{y(d)} = U_0 e^{-jkx \sin i} f(d, \omega\tau, u_0 B, i),$$

avec

$$f(d, \omega\tau, u_0 B, i) = \frac{2 \cos i\,(p - jq)}{A + jB},$$

où

$$k = 2\frac{\pi}{\lambda},$$

$$A = 2\cos i[p\cos\alpha\,\text{ch}\,\eta + q\sin\alpha\,\text{sh}\,\eta] + \cos\alpha\,\text{sh}\,\eta[\cos^2 i + p^2 - q^2] + 2pq\sin\alpha\,\text{ch}\,\eta,$$

$$B = p\sin\alpha\,\text{sh}\,\eta - q\cos\alpha\,\text{ch}\,\eta + \sin\alpha\,\text{ch}\,\eta\,(\cos^2 i + p^2 - q^2) - 2pq\cos\alpha\,\text{sh}\,\eta,$$

$$p^2 = \frac{1}{2}\left[\left\{(K_1 - \sin^2 i)^2 + K_1'^2\right\}^{\frac{1}{2}} + K_1 - \sin^2 i\right],$$

$$q^2 = \frac{1}{2}\left[\left\{(K_1 - \sin^2 i)^2 + K_1'^2\right\}^{\frac{1}{2}} - (K_1 - \sin^2 i)\right] \simeq \frac{2p}{K_1'},$$

$$\alpha = kdp,$$

$$\eta = kqd.$$

De la connaissance du champ excitateur $E_{y(d)}$ on déduit immédiatement le champ $E_{x(d)}$ qui apparaît par effet Hall sur la face Σ' de l'échantillon; $u_0/(1 + j\omega\tau)$ représentant la mobilité des charges en haute fréquence,

$$E_{x(d)} = \frac{(u_0 B)}{1 + j\omega\tau} U_0\, e^{-jkx\sin i} f(d, \omega\tau, u_0 B_0, i).$$

Des champs électriques on déduit aisément la relation donnant la puissance de sortie P_s en fonction de la puissance incidente P_i.

$$P_s = P_i\,|uB|^2\,|f(d, \omega\tau, u_0 B, i)|^2,$$

$$P_i = P_e\,\frac{b}{2a}\,\text{cotg}\, i,$$

où b et a sont les petite et grande dimensions du guide d'onde.

Nous écrirons finalement ce résultat sous la forme :

$$m = \left[\frac{P_s}{P_e}\right]^{\frac{1}{2}} = u_0 B\left[1 + (\omega\tau)^2\right]^{-\frac{1}{2}}\left|f(d, \omega\tau, u_0 B, i)\right|\left[\frac{b}{2a}\,\text{cotg}\, i\right]^{\frac{1}{2}}$$

Discussion. Résultats expérimentaux. — $u_0 B$ peut généralement être négligé devant l'unité; $\omega\tau$ dépend du semi-conducteur et des conditions expérimentales.

Si $\omega\tau \ll 1$, l'expression du couplage se simplifie,

$$m = u_0 B\,|f(d, i)|\left[\frac{b}{2a}\,\text{cotg}\, i\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Sous cette forme, on obtient directement la variation théorique du couplage, en fonction de l'induction magnétique.

Nous avons représenté sur la figure les courbes théoriques et les points expérimentaux obtenus avec des échantillons de germanium type N et P, de résistivité 40 Ω.cm. Pour une fréquence de 30,4 GHz et pour les semi-conducteurs considérés, le bon accord entre les valeurs mesurées et calculées, confirme l'hypothèse $\omega\tau \ll 1$.

Pour les semi-conducteurs où $\omega\tau$ prend de l'importance, la formule simplifiée ne peut plus être utilisée. Il faut alors calculer m en fonction de B pour différentes valeurs de $\omega\tau$. La comparaison avec les résultats expérimentaux permettra alors de déterminer $\omega\tau$, et par suite les autres grandeurs caractéristiques du semi-conducteur.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(¹) D. BONNET et J. ROCH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2792.

(²) G. E. HAMBLETON et W. GARTNER, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 3e série, 1958, p. 259.

(³) G. E. HAMBLETON et W. W. GARTNER, *J. Phys. Chem. Solids*, 8, 1959, p. 329.

(⁴) D. BONNET, *Thèse 3e cycle d'Électronique*, Bordeaux, 1964.

(*Laboratoire de Physique expérimentale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Gironde.*)

CRISTALLOGRAPHIE DES COLLOÏDES. — *Sur le polymorphisme des groupes polaires dans les phases mésomorphes des savons de sodium.* Note (*) de MM. **Bernard Gallot** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Jean Wyart.

Parmi les phases mésomorphes des savons purs de sodium dont la structure est à rubans, une seule est capable d'incorporer des quantités appréciables d'acide gras. On montre que cette absorption correspond à la formation d'une « solution solide » par syncristallisation de l'acide et du savon, rendue possible par l'arrangement particulier des groupes polaires.

Des études récentes sur les savons de sodium [1], lithium et potassium [2] ont montré que le passage de l'état cristallin à l'état liquide a lieu à travers une série de phases mésomorphes, caractérisées par deux types de structure, l'une à rubans, l'autre à feuillets. Dans les structures lamellaires, groupes polaires et chaînes paraffiniques, malgré leur répartition périodique dans l'espace, sont fondus. Dans les structures à rubans, les groupes polaires sont cristallisés, en double couche, dans des rubans de largeur finie et de longueur indéfinie, les chaînes paraffiniques, à l'état liquide, remplissant l'espace compris entre les rubans. La largeur des rubans dépend de l'équilibre entre la cohésion de l'assemblage des groupes polaires et les tensions dues à l'agitation des chaînes paraffiniques; quand la température dépasse une certaine valeur, les forces de dislocation l'emportent sur les forces de cohésion et les rubans se rompent pour donner naissance à des rubans moins larges. Ainsi, à mesure que la température s'élève, plusieurs phases se succèdent, correspondant à des rubans de plus en plus étroits.

Les groupes polaires étant cristallisés, leur mode d'assemblage au sein des rubans doit être conditionné par la géométrie de coordination de leur cation, donc par la nature de ce dernier et par la température. Le rôle de la nature du cation a été clairement mis en évidence dans une étude comparative de la symétrie de l'assemblage des rubans dans les phases mésomorphes des savons de lithium et potassium [2]. Dans le cas des savons de sodium, on a émis l'hypothèse que la température influe sur l'assemblage des groupes polaires : selon qu'on se trouve en présence des phases désignées par les vocables «subwaxy», «waxy» et «superwaxy» d'une part, «subneat» d'autre part, l'assemblage est différent. Fondée sur une étude au microscope polarisant du système palmitate de sodium-acide palmitique, faite par Mc Bain [3], et montrant que seule la phase « subneat » est capable d'incorporer des quantités appréciables d'acide gras, cette hypothèse demandait cependant à être mieux étayée; c'est la raison pour laquelle nous avons entrepris le présent travail.

A l'aide de la technique de diffraction des rayons X que nous avons déjà décrite dans nos publications antérieures, nous avons examiné, aux trois températures de 149, 182 et 232°C, correspondant aux phases «waxy»,

« superwaxy » et « subneat », les trois systèmes suivants : stéarate de sodium- acide myristique, stéarate de sodium-acide stéarique, et myristate de sodium-acide arachidique.

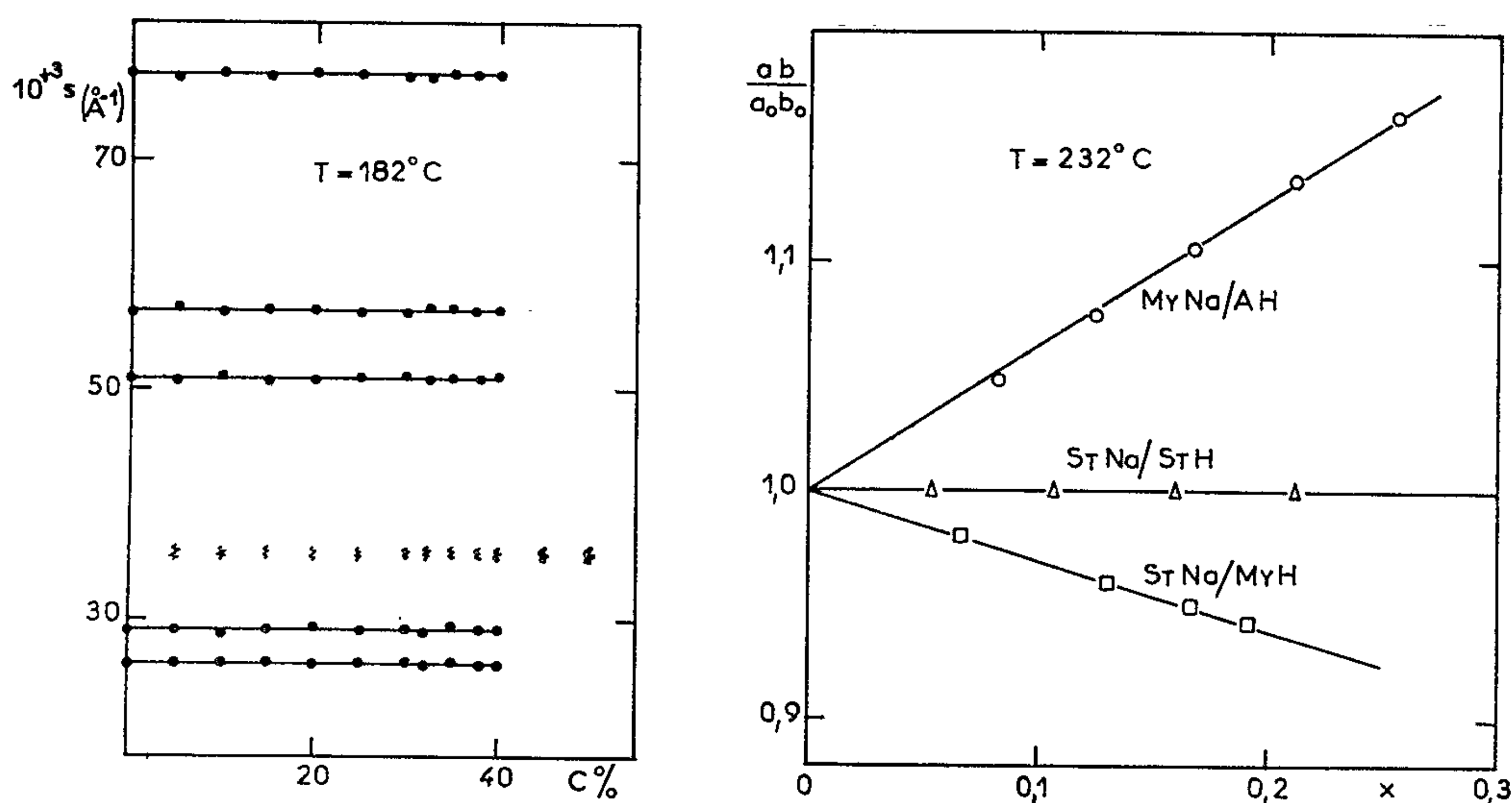
Nous avons ainsi pu vérifier les conclusions de Mc Bain, car on constate que, des trois phases waxy, superwaxy et subneat, seule la dernière est perturbée par l'addition d'acide gras; en effet, seuls les diagrammes de cette phase évoluent avec la concentration, tout au moins pour les teneurs en acide inférieures à 20-30 %, alors que ceux relatifs aux deux premières restent inchangés. Afin d'illustrer cette invariance, caractéristique d'une démixtion entre savon et acide gras, nous avons représenté sur la partie gauche de la figure la position des signaux de diffraction dans le cas du système stéarate de sodium-acide myristique à 182°C; on remarque qu'en plus des raies relatives au savon pur, les diagrammes contiennent, dans la région des petits angles de Bragg, une bande floue, correspondant à l'acide gras liquide, dont l'intensité croît avec la teneur du système en acide.

Nous avons ensuite essayé de comprendre la raison pour laquelle l'acide gras ne peut se dissoudre que dans la phase « subneat ». Depuis une étude ([4]) sur le gonflement des phases mésomorphes des savons de sodium purs en présence de cyclohexane ou de tétradécane, on sait que le solvant organique se localise dans les régions paraffiniques de l'édifice colloïdal, là où les chaînes sont le plus désordonnées. Un tel modèle ne peut rendre compte des phénomènes observés avec l'acide gras; il est notamment incapable d'expliquer la différence fondamentale qui existe entre les phases waxy et superwaxy, et la phase subneat.

Subneat à 232°C.	C.	x.	a (Å).	b (Å).	ab (Å²).	$\frac{ab}{a_0 b_0}$.
	0,000	0,0000	50,5	$31,2_5$	1 581	1,00
	0,100	0,0817	51,3	32,3	1 656	$1,04_7$
	0,150	0,1238	51,9	32,8	1 702	$1,07_7$
My Na/AH	0,200	0,1668	52,3	33,4	1 747	$1,10_5$
	0,250	0,2108	$52,7_5$	33,9	1 789	$1,13_2$
	0,300	0,2555	53,3	34,5	1 840	$1,16_4$
	0,000	0,0000	57,2	36,3	2 076	1,00
	0,050	0,0660	$56,9_5$	35,7	2 035	0,98
St Na/My H	0,100	0,1297	56,8	35,1	1 994	$0,96_1$
	0,130	0,1670	56,6	34,8	1 969	$0,94_8$
	0,150	0,1915	56,5	34,6	1 955	$0,94_2$
	0,000	0,0000	62,4	34,4	2 146	1,00
	0,050	0,0536	62,4	34,4	2 146	1,00
St Na/St H	0,100	0,1069	62,4	34,4	2 146	1,00
	0,150	0,1597	62,4	34,4	2 146	1,00
	0,200	0,2122	62,4	34,4	2 146	1,00

L'explication de cette différence nous a été suggérée par l'évolution des paramètres structuraux de la phase « subneat » pour des acides de masses

variables. Nous avons porté dans le tableau ci-dessus, la valeur des côtés a et b de la maille rectangulaire centrée qui définit l'assemblage latéral des rubans, ainsi que celle de sa surface ab et du rapport $ab/a_0 b_0$ (a_0 et b_0 concernent le savon pur), en fonction de la teneur C et de la fraction molaire x d'acide gras. On constate que la maille se dilate, se contracte, ou reste inchangée, suivant que l'acide est plus long, plus court, ou de même longueur que le savon. Ce phénomène est l'indice d'une substitution des molécules d'acide à celles de savon, les groupes COOH remplaçant dans le ruban les groupes COONa, sans modification de l'encombrement des groupes polaires, ni de la largeur des rubans.



Si cette explication est valable, la quantité $ab/a_0 b_0$ doit varier linéairement en fonction de x, et la pente de la droite représentative doit fournir le volume molaire relatif de l'acide par rapport au savon : $M_a \delta_s / M_s \delta_a$. Il est, en effet, aisé de montrer (5) que, dans cette hypothèse,

$$\frac{ab}{a_0 b_0} = 1 + \left(\frac{M_a \delta_s}{M_s \delta_a} - 1\right) x.$$

où M_s, M_a, δ_s et δ_a représentent respectivement les masses moléculaires et spécifiques du savon et de l'acide.

C'est effectivement ce qui ressort de nos résultats expérimentaux (*cf.* partie droite de la figure) : non seulement la variation de $ab/a_0 b_0$ est linéaire en fonction de x, mais encore les volumes molaires relatifs qu'on en déduit ont des valeurs qui sont en parfait accord avec celles prévues (6) dans chaque cas particulier.

	Mesuré.	Prévu.
StNa/MyH	0,70	0,73
StNa/StH	1,00	1,00
MyNa/AH	1,59	1,63

Ayant ainsi montré qu'il y a syncristallisation du savon et de l'acide dans le cas de la phase « subneat », on peut logiquement attribuer la différence dans le pouvoir dissolvant entre les phases « waxy » et « superwaxy », et la phase « subneat », à l'arrangement des groupes polaires dans les rubans, qui pour les premières se fait suivant une géométrie incompatible avec la syncristallisation avec l'acide.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) A. Skoulios et V. Luzzati, *Acta Crystallogr.*, 14, 1961, p. 278.

(2) B. Gallot et A. Skoulios, *Acta Crystallogr.*, 15, 1962, p. 826.

(3) J. W. McBain et M. C. Field, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 920.

(4) A. Skoulios, *Acta Crystallogr.*, 14, 1961, p. 419.

(5) On part de la relation $S = 4ML/Nab\delta$, établie ailleurs (4), dans laquelle S représente la surface spécifique des groupes polaires dans le plan des rubans, L la largeur des rubans, N le nombre d'Avogadro, a et b les côtés de la maille rectangulaire centrée, M et δ la masse moléculaire et la masse spécifique de l'amphiphile. On garde S et L constantes, et l'on exprime le volume molaire $M/\delta = x(M_a/\delta_a) + (1-x)(M_s/\delta_s)$ en fonction de la fraction molaire x d'acide gras et des volumes molaires respectifs de l'acide et du savon.

(6) On admet que le volume molaire de l'acide gras est égal à celui de son savon; cette approximation est d'autant meilleure que la contribution du cation est faible comparativement à celle de l'anion gras de haute masse moléculaire. Les valeurs des masses spécifiques à 232°C que nous avons utilisées pour les savons de sodium sont : 0,786 g/cm^3 pour l'arachidate, 0,836 g/cm^3 pour le stéarate et 0,936 g/cm^3 pour le myristate.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectres α de long parcours des poloniums* 214 (RaC′) *et* 212 (ThC′). Note (*) de M. CHIN-FAN LEANG, présentée par M. Francis Perrin.

Les spectres α des poloniums 214 et 212 ont été étudiés par spectrographie magnétique, on trouve deux groupes nouveaux dans le spectre de polonium 214.

Nous avons repris l'étude des groupes α de « long parcours » des poloniums 214 et 212 à l'aide du spectrographe à aimant permanent du Centre de Spectrométrie Nucléaire d'Orsay.

La source utilisée pour l'étude du ^{214}Po était constituée de ^{222}Rn (10 mCi) fixé par décharge électrique sur une tranche d'aluminium, la pose totalisait 20 mCi.h.

Le spectre précédemment connu comprenait 13 groupes ([1]) auxquels s'ajoutent deux nouveaux groupes observés ici. La figure 1 montre ce spectre (où le groupe fondamental ne figure pas) et le tableau I résume les intensités et les énergies obtenues.

Le groupe nouveau de 9 378 keV semble correspondre à une transition entre le niveau 2 + (1728 keV) du ^{214}Po et le niveau fondamental 0 + du ^{210}Pb. Ceci est en accord, énergétiquement, dans les limites des erreurs expérimentales, avec les valeurs trouvées par conversion interne ([2]).

Le groupe d'énergie 8 430 keV ne semble pas correspondre à une transition vers le niveau fondamental du ^{210}Pb, car le niveau correspondant dans

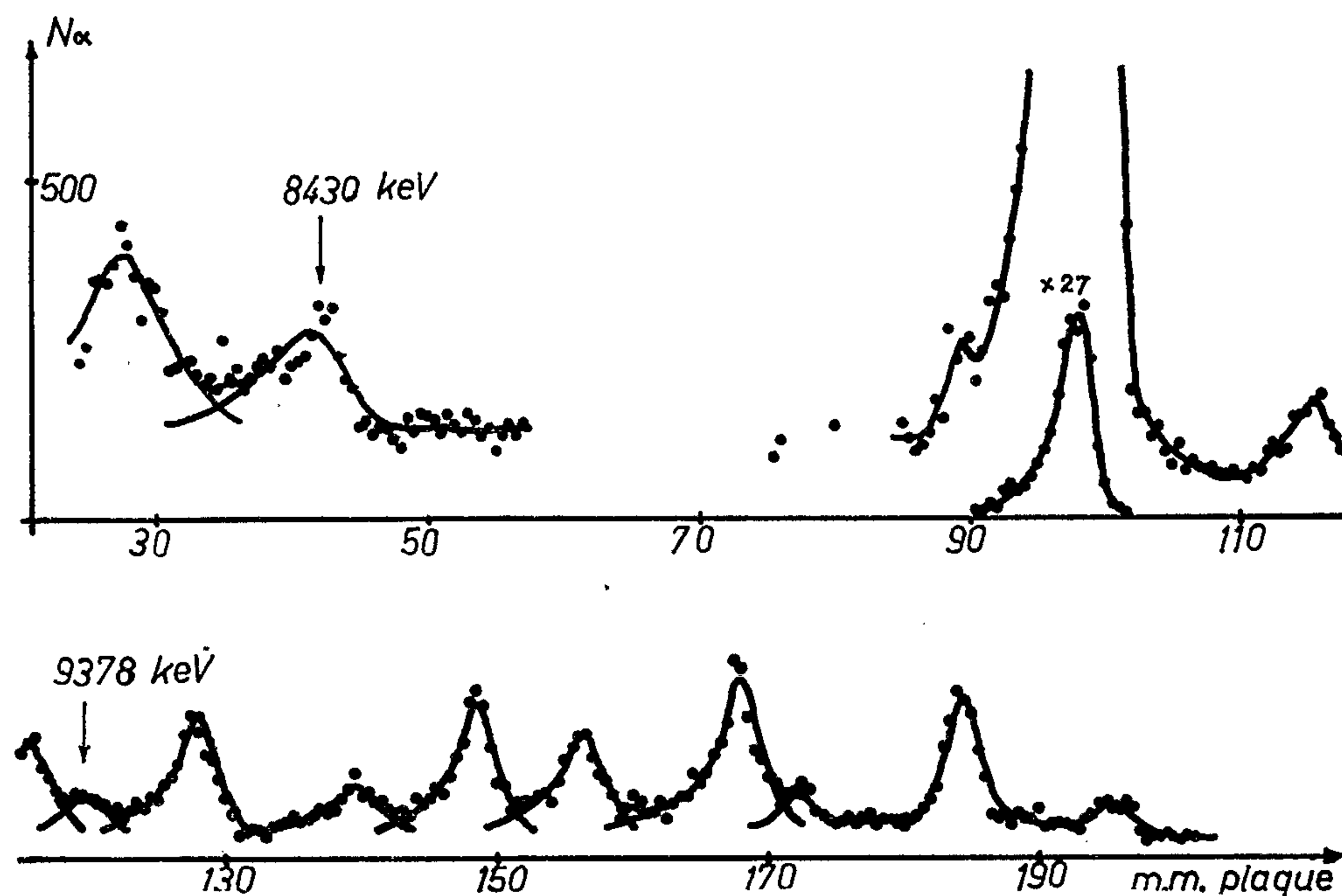


Fig. 1. — Spectre α de ^{214}Po.

TABLEAU I.

	Nos mesures. E_α (keV).	Nos mesures. Intensité relative.	Rutherford (1). E_α (keV).	Rutherford (1). Intensité relative.
α_0	7688 ± 6	1	7 683	1
α_1	8287 ± 6	$1,2.10^{-6}$	8 280	4.10^{-7}
α_2	8430 ± 6	6.10^{-7}	–	–
α_3	8950 ± 8	2.10^{-7}	8 941	4.10^{-7}
α_4	9080 ± 6	$2,2.10^{-5}$	9 068	$2,2.10^{-5}$
α_5	9320 ± 6	5.10^{-7}	9 315	4.10^{-7}
α_6	9378 ± 8	2.10^{-7}	–	–
α_7	9500 ± 6	1.10^{-6}	9 492	$1,4.10^{-6}$
α_8	9670 ± 8	4.10^{-7}	9 660	4.10^{-7}
α_9	9802 ± 6	$1,2.10^{-6}$	9 781	$1,1.10^{-6}$
α_{10}	9907 ± 6	7.10^{-7}	9 908	4.10^{-7}
α_{11}	10082 ± 6	$1,4.10^{-6}$	10 077	$1,7.10^{-6}$
α_{12}	10150 ± 8	$2,10^{-7}$	10 149	4.10^{-7}
α_{13}	10332 ± 6	$8,10^{-7}$	10 329	$1,1.10^{-6}$
α_{14}	10505 ± 10	2.10^{-7}	10 509	2.10^{-7}

le ^{214}Po (756 keV) n'a pas été observé ni par coïncidence $\beta\gamma$ (3) ni par coïncidence $\gamma\gamma$ (4). Il est plus logique de l'attribuer à une transition entre

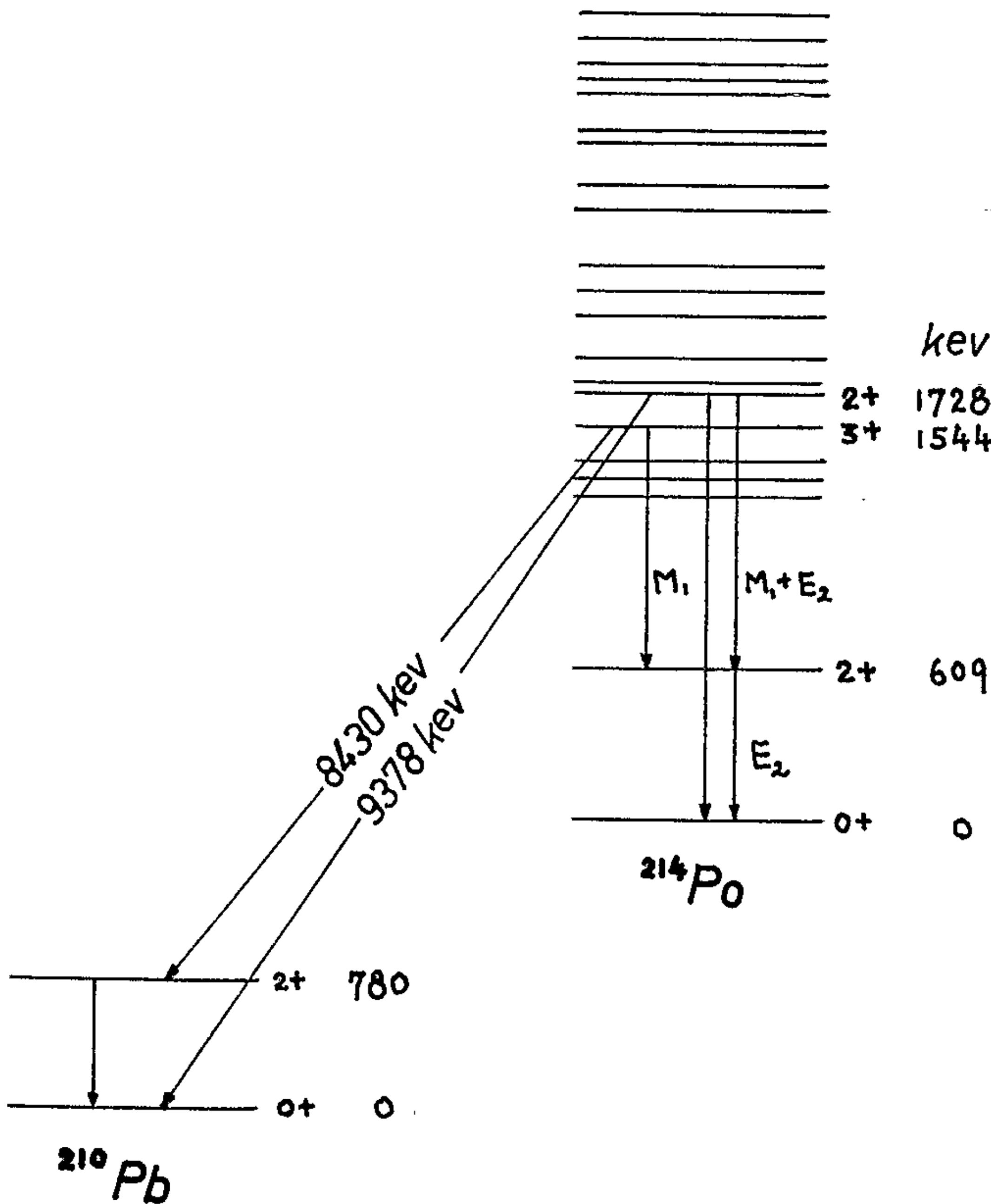


Fig. 2. — Schéma partiel.

le niveau 1544 keV de ^{214}Po connu par spectrométrie γ et le premier niveau excité 2 + (780 keV) du ^{210}Pb ([5]).

La figure 2 donne le mode de transition suggéré pour les deux nouveaux groupes α en question.

Pour le spectre α du ^{212}Po nous avons réétudié avec des sources de dépôt actif du ^{228}Th et aussi avec une source de ^{228}Th pour les poses intenses ($\sim 6.10^7$ particules α détectées sur la plaque). On ne trouve pas de nouveaux

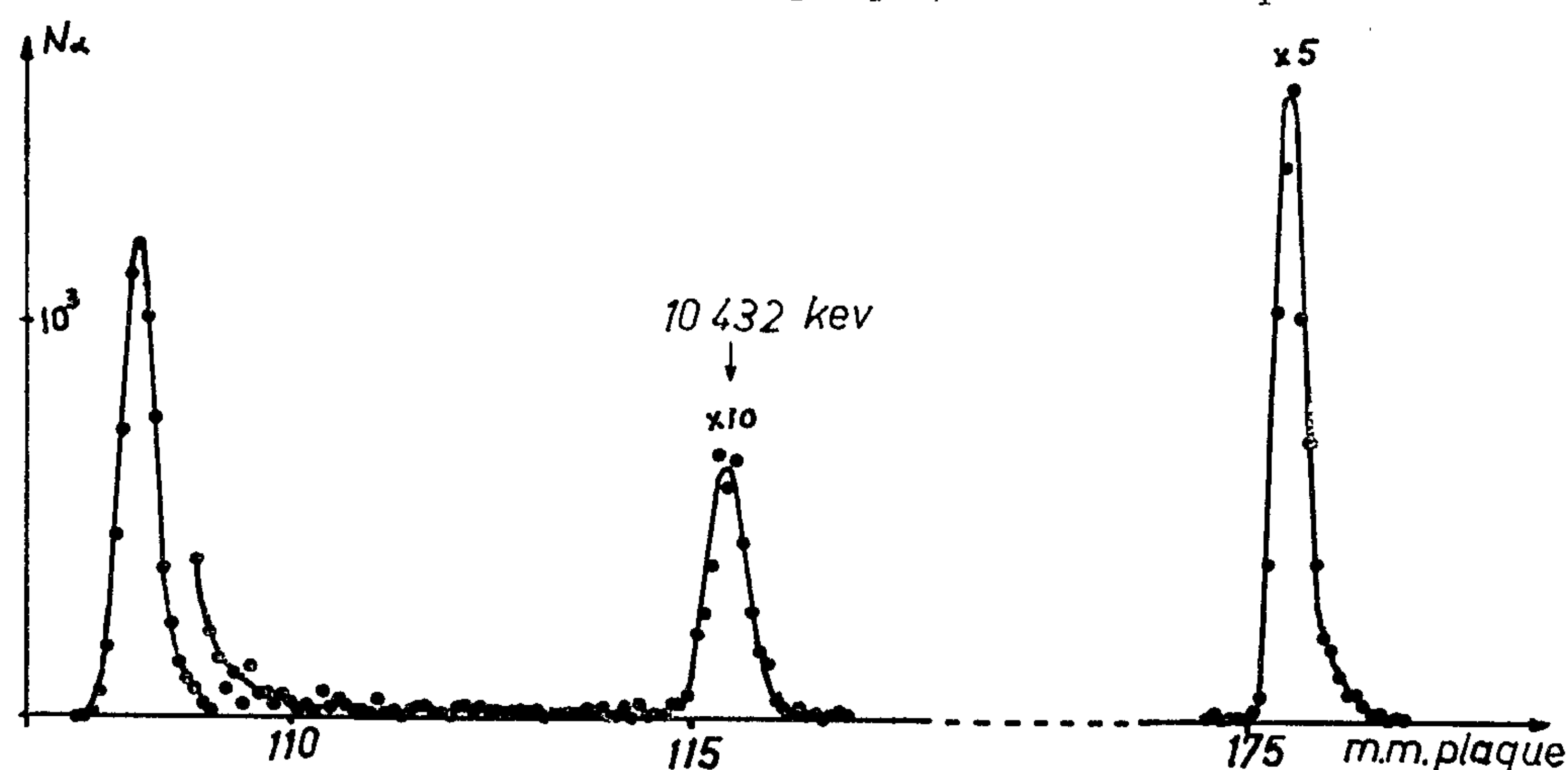


Fig. 3. — Spectre α de ^{212}Po.

groupes avec une intensité supérieure à 5.10^{-7} sur le spectre étudié antérieurement par Rytz ([6]) en particulier dans le domaine d'énergie où devrait se placer un niveau d'environ 2 MeV dans ^{212}Po, niveau suggéré par différents auteurs ([7]). La figure 3 donne le spectre pour les trois groupes de faible intensité, et le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II.

	Nos mesures.		Rytz ([6]).	
	E_α (keV).	Intensité relative.	E_α (keV).	Intensité relative.
α_0	8 785	1	8 785	1
α_1	9 499 ± 4	$3,4.10^{-5}$	9 497	$3,5.10^{-5}$
α_2	10 432 ± 4	$1,0.10^{-5}$	10 425	2.10^{-5}
α_3	10 550 ± 4	$1,6.10^{-4}$ (*)	10 544	$1,7.10^{-4}$

(*) L'intensité de ce groupe, par rapport au groupe fondamental, a été remesurée à l'aide d'un détecteur solide au silicium.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) L. RUTHERFORD (O. M.), F. R. S., W. B. LEWIS (B. A.) et B. V. BOWDEN (B. A.), *Proc. Roy. Soc.*, A, 142, 1933, p. 347.

(2) M. MLADJENOVIC et H. SLÄTIS, *Arkiv Fysik*, 8, n° 5, 1954, p. 66; K. O. NIELSEN, O. B. NIELSEN et M. A. WAGGONER, *Nucl. Phys.*, 2, 1956, p. 481.

(3) R. E. Rowland, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 757.

(4) G. R. Bishop et F. Madaule, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 41.

(5) T. Mayer-Kuckuk, *Z. Naturf.*, 11 *a*, 1956, p. 627.

(6) A. Rytz, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 790.

(7) B. Chinaglia et F. Demichelis, *Nuovo Cimento*, 8, 1958, p. 365; G. Bertolini, F. Cappellani, G. Restelli et A. Rota, *Nucl. Phys.*, 30, 1962, p. 599; J. Burde et B. Rozner, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 531; F. C. Flack et J. E. Johnson, *Proc. Roy. Soc.*, 79, 1962, p. 10.

(Centre de Spectrométrie nucléaire et Spectrométrie de masse, Orsay, S.-et-O.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Amélioration des spectrographes à discrimination de fréquence pour l'étude du signal de dispersion.* Note (*) de M. **Tran-Van-Hiep**, présentée par M. Louis de Broglie.

I. Introduction. — *But de nos expériences.* — Nous cherchons à étudier la résonance magnétique nucléaire à partir d'un signal de dispersion, soit en présence de saturation de la raie, soit en l'absence de saturation.

Dans ce but, nous sommes partis du montage très intéressant de Reimann ([1]) auquel nous avons fait subir d'importantes modifications qui ont permis à la fois de le simplifier et d'en améliorer la qualité.

Le montage initial de Reimann. — Le signal de résonance, obtenu à l'aide d'un autodyne, subissait successivement : un premier changement de fréquence, une multiplication de fréquence et un second changement de fréquence. Le signal était ensuite envoyé sur un discriminateur, puis observé sur un oscilloscope.

Le principal inconvénient de ce montage résidait dans son instabilité.

II. Le nouveau spectrographe. — 1. *Principe.* — Le signal à 30 MHz délivré par l'autodyne est modulé en fréquence à la fréquence $\Delta f_0 = 2\pi\xi f_0 \chi'$ ([2]). Ce signal subit un unique changement de fréquence qui le porte à la nouvelle fréquence de 0,4 MHz (il demeure modulé en fréquence à la fréquence Δf_0). Ainsi, l'excursion relative, qui était tout d'abord $\Delta f_0/30$ MHz, devient $\Delta f_0/0{,}4$ MHz. Le signal est ensuite écrêté et multiplié en fréquence par 27, ce qui le porte à la fréquence de 10,8 MHz (modulée à $27\,\Delta f_0$). Nous effectuons alors une démodulation par un discriminateur.

2. *Description détaillée des circuits.* — Dans la conception du nouveau montage, nous avons surtout recherché la stabilité tant au point de vue électronique que mécanique. En effet, les dérives et la microphonie étaient les principales sources de bruit.

1° *Le circuit d'entrée.* — Nous avons solidement fixé la bobine à un tube de cuivre dans l'axe duquel nous avons immobilisé, par des cales en téflon, une tige d'argent. Ce tube est lui-même fixé aux pièces polaires de l'électroaimant par un vérin en dural. La bobine est réalisée en fil d'argent rigide.

2° *L'oscillateur* est, comme dans le spectrographe précédent, du genre Clapp ([3]). Nous avons employé avec succès une triode 5842 à très forte pente. Un câblage soigné nous a permis d'atteindre une stabilité de $8 \cdot 10^{-6}$ en 15 mn avec un champ de radiofréquence pouvant atteindre 3,5 Oe dans la bobine oscillatrice.

3° *Le changement de fréquence.* — Dans le montage précédent, l'oscillateur local avait tendance à entraîner l'oscillateur à 30 MHz. Nous les avons séparés par un étage à faible bruit qui leur est couplé de façon très lâche. Cet étage permet en même temps d'exciter le tube convertisseur à haut niveau, et l'utilisation d'un quartz pour stabiliser l'oscillateur local fournit à notre changement de fréquence une bonne stabilité et un bon rapport signal/bruit.

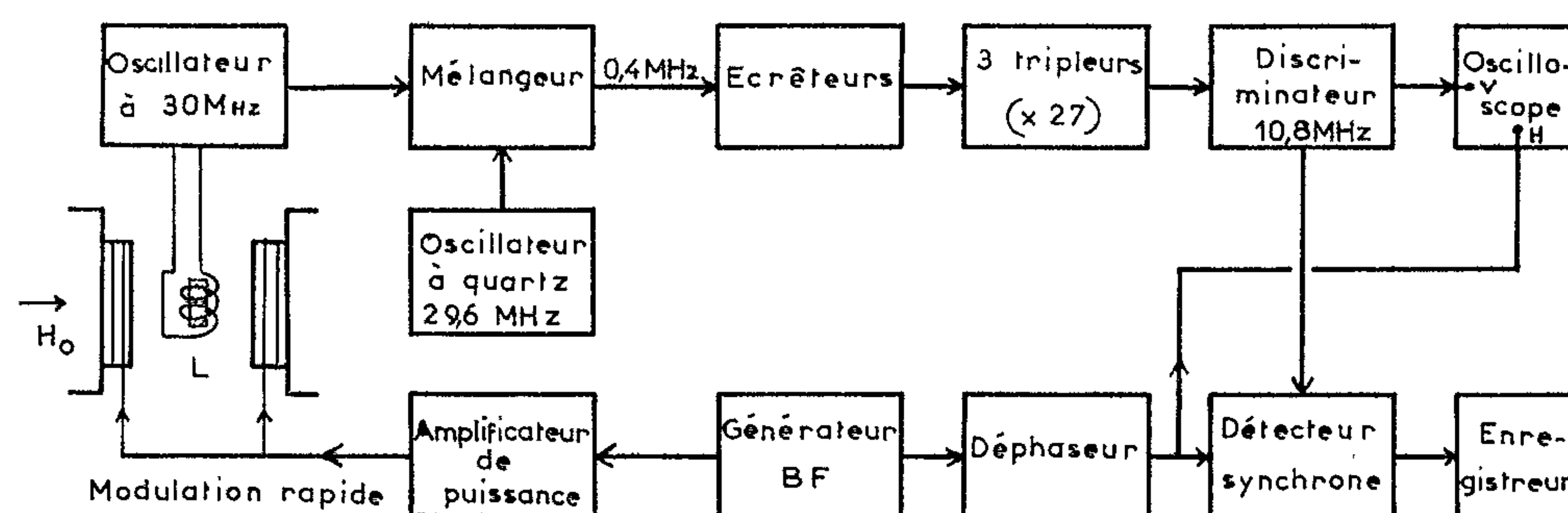


Fig. 1. — Schéma de principe du spectrographe actuel.

4° *Les écrêteurs* permettent à la fois de supprimer toute modulation en amplitude (en particulier par le signal d'absorption) et d'exciter les étages multiplicateurs de fréquence à niveau constant, condition essentielle de leur bon fonctionnement.

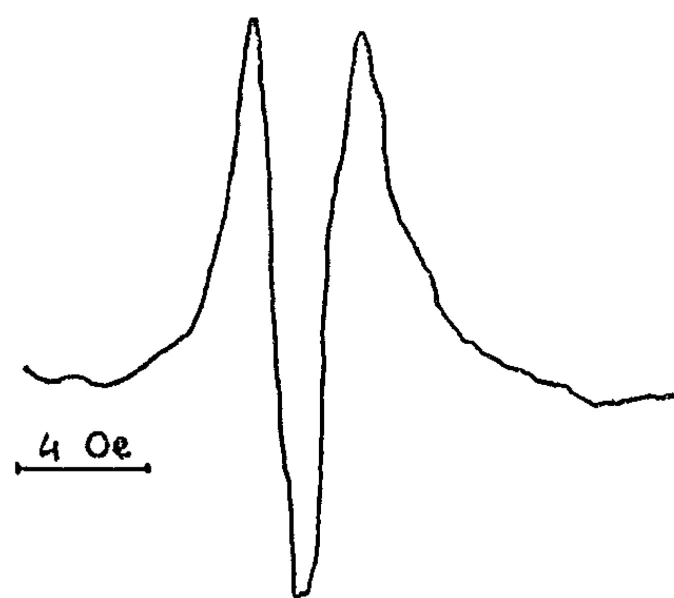


Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 2. — Raie du fluor dans CaF_2 polycristallin (raie non saturée) : $H_1 = 0,1$ Oe, $H_m = 0,6$ Oe, $f_m = 230$ Hz, $dH_0/dt = 2,7$ Oe/mn.

Fig. 3. — Raie du fluor dans CaF_2 polycristallin (raie saturée) : $H_1 = 0,8$ Oe, $H_m = 0,6$ Oe, $f_m = 230$ Hz, $dH_0/dt = 2,7$ Oe/mn.

L'échelle des ordonnées de la figure 2 est triple de celle de la figure 3.

5° *Les multiplicateurs de fréquence.* — Nous avons employé des amplificateurs en classe B, à circuit d'anode chargé par un circuit bouchon dont la bande passante est assez large pour permettre une reproduction fidèle du signal. La stabilité de notre montage nous a permis de multiplier

par 27 la fréquence initiale et de travailler ainsi dans la zone de stabilité des discriminateurs courants.

6° *Le discriminateur* est un détecteur de rapport, plus stable que le détecteur symétrique du spectrographe précédent. La stabilité de notre oscillateur à 30 MHz est suffisante pour nous dispenser d'un asservissement en fréquence par diode à capacité variable.

7° *La détection synchrone* est possible grâce à la bonne stabilité de notre champ continu H_0. Le détecteur, précédé d'un amplificateur sélectif (double T) à grand gain est du type Faulkner et Stannett [4].

8° *Le champ continu* H_0, stable à 10^{-5} près, est fourni par un électro-aimant Baudouin. Un dispositif de balayage lent permet d'explorer la raie dans un intervalle de temps qui peut varier de 30 s à 2 h. L'amplitude ΔH_0 de ce balayage peut atteindre 100 Oe.

III. Premiers résultats obtenus avec le nouveau montage. — Nos essais ont tout d'abord été effectués avec un échantillon polycristallin de fluorure de calcium [5].

La figure 2 traduit le signal obtenu en l'absence de saturation.

La figure 3 montre le signal obtenu dans le cas d'une saturation importante. Ce signal s'avère très semblable à celui obtenu par Solomon et Ezratty [6] qui ont étudié, eux aussi, la dispersion, mais à l'aide d'un spectrographe de Bloch.

Nos essais ont ensuite porté sur un échantillon de charbon GFEC-400 dégazé. Remarquons que cet échantillon fournit une raie inhomogène, à l'inverse du fluorure de calcium dont la raie était homogène.

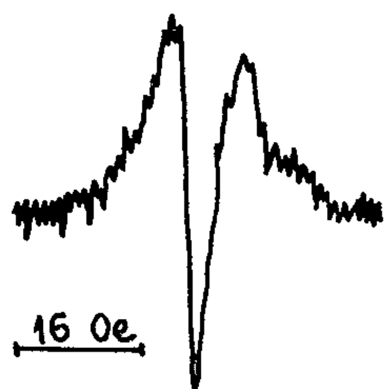


Fig. 4.

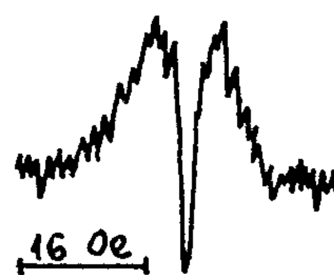


Fig. 5.

Fig. 4. — Raie des protons dans le charbon GFEC-400 (raie non saturée) : $H_1 = 0{,}1$ Oe, $H_m = 0{,}7$ Oe, $f_m = 230$ Hz, $dH_0/dt = 10{,}7$ Oe/mn.

Fig. 5. — Raie des protons dans le charbon GFEC-400 (raie saturée) : $H_1 = 0{,}2$ Oe, $H_m = 0{,}7$ Oe, $f_m = 230$ Hz, $dH_0/dt = 10{,}7$ Oe/mn.

Les figures 4 et 5 montrent les signaux obtenus respectivement en l'absence et en présence de saturation.

Le rapport signal/bruit qui apparaît sur les figures 4 et 5 est plus faible que celui observé sur les figures 2 et 3 relatives au fluorure de calcium. Ceci s'explique aisément : en effet, le fluorure de calcium présente une concentration en spins très supérieure à celle du charbon.

CONCLUSION. — Les améliorations apportées au montage initial de Reimann nous permettent de disposer maintenant d'un spectrographe doué d'une sensibilité et d'une stabilité intéressantes. Nous avons, en effet, réussi à observer les raies du fluorure de calcium et du charbon dont l'intensité est faible.

A l'aide de cet appareil, nous entreprenons actuellement des mesures de temps de relaxation en étendant aux raies inhomogènes la méthode de Solomon et Ezratty (6).

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) R. REIMANN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2863.

(2) J. GERBER, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.

(3) J. K. CLAPP, *Proc. Inst. Radio Engrs*, août 1954, p. 1295-1300.

(4) E. A. FAULKNER et R. H. O. STANNETT, *Electron. Engng.*, 36, n° 433, mars 1964, p. 159-161.

(5) Cet échantillon nous a été prêté par M. I. Solomon.

(6) I. SOLOMON et J. EZRATTY, *Phys. Rev.*, 127, n° 1, 1962, p. 78-87.

(*Institut d'Électronique,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mesure de la section efficace totale du carbone, du fluor et du vanadium pour des neutrons d'énergie comprise entre* 2 600 *et* 2 850 keV. Note (*) de M. **André Sorriaux**, transmise par M. Francis Perrin.

La section efficace totale du carbone, du fluor et du vanadium a été déterminée par la méthode de la particule associée; cette méthode a l'avantage d'éliminer la plupart des phénomènes parasites. Les neutrons sont produits par la réaction D (d, n)$^3_2$He. Les conditions expérimentales sont telles que la résolution en énergie des neutrons est de 50 keV.

Les deutérons accélérés par un générateur de 150 kV frappent une cible au titane chargée de deutérium. La détection des neutrons se fait à l'aide d'un scintillateur plastique adjoint à un photomultiplicateur. Après amplification, les impulsions sont à la fois dirigées vers un sélecteur de coïncidences de 0,5 µs de résolution, et une échelle de comptage. Le photomultiplicateur est placé sur un support mobile permettant son déplacement suivant une circonférence centrée sur la cible de l'accélérateur.

Les hélium 3 sont détectés par une diode à jonction PN ainsi que les protons et les tritons produits par la réaction D (d, p)T. Après amplification, les impulsions produites par les hélium 3 sont isolées par un sélecteur à bande et dirigées à la fois vers le sélecteur de coïncidences et une échelle de comptage. Une troisième échelle de comptage permet de dénombrer les impulsions de coïncidence.

La diode est solidaire du tube de l'accélérateur; elle se trouve à 260 mm du point d'impact du faisceau incident sur la cible, défini par un diaphragme, et son axe fait un angle de 135° avec la direction des deutérons incidents. Le scintillateur plastique est à 800 mm de la cible.

L'épaisseur de la cible est supérieure au parcours des deutérons. Un deutéron produisant un neutron a généralement perdu une fraction de son énergie initiale. La connaissance des angles d'émission du neutron et de l'hélium 3 émis simultanément permet de calculer l'énergie moyenne des deutérons efficaces et, en conséquence, celle des neutrons. Entre 50 et 150 keV, la perte d'énergie des deutérons est voisine des 16/100 de l'énergie initiale. Compte tenu de ce phénomène et de la largeur angulaire finie du détecteur de neutrons, on détermine que la résolution en énergie des neutrons est de l'ordre de 50 keV.

Le fluor est étudié par l'intermédiaire de son composé avec le carbone communément appelé téflon. Les trois échantillons, carbone, téflon, vanadium, ont la forme cylindrique et leur longueur a été choisie de manière à commettre une erreur minimale sur la mesure de la section efficace totale. Le calcul d'erreur a conduit à fabriquer des cylindres dont la transmission est de l'ordre de 8 % pour les neutrons considérés.

Le nombre des coïncidences fortuites a été calculé et déduit du nombre de coïncidences mesuré. La correction ne dépasse jamais 5 %. Nous disposons d'un échantillon de téflon et d'un échantillon de carbone contenant approximativement le même nombre d'atomes de carbone par centimètre carré.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

$E_{neutrons}$ (keV).	σ (barns). Carbone.	Fluor.
2 606.....	1,615 ± 0,03	3,031 ± 0,06
2 623.....	1,646 ± 0,01	2,860 ± 0,01
2 671.....	1,657 ± 0,02	2,838 ± 0,03
2 717.....	1,694 ± 0,02	2,789 ± 0,02
2 749.....	1,720 ± 0,02	2,705 ± 0,02
2 770.....	1,810 ± 0,04	2,600 ± 0,02
2 784.....	1,736 ± 0,02	2,504 ± 0,02
2 817.....	1,885 ± 0,02	2,504 ± 0,03 (*)
2 850.....	1,880 ± 0,04	2,330 ± 0,04

$E_{neutrons}$ (keV).	σ (barns) Vanadium.
2 623.....	3,938 ± 0,06
2 671.....	3,896 ± 0,08
2 717.....	3,683 ± 0,03
2 749.....	3,612 ± 0,05
2 794.....	3,766 ± 0,05
2 817.....	2,868 ± 0,06
2 833.....	3,775 ± 0,07

(*)

Ces résultats sont reportés sur les graphiques suivants :

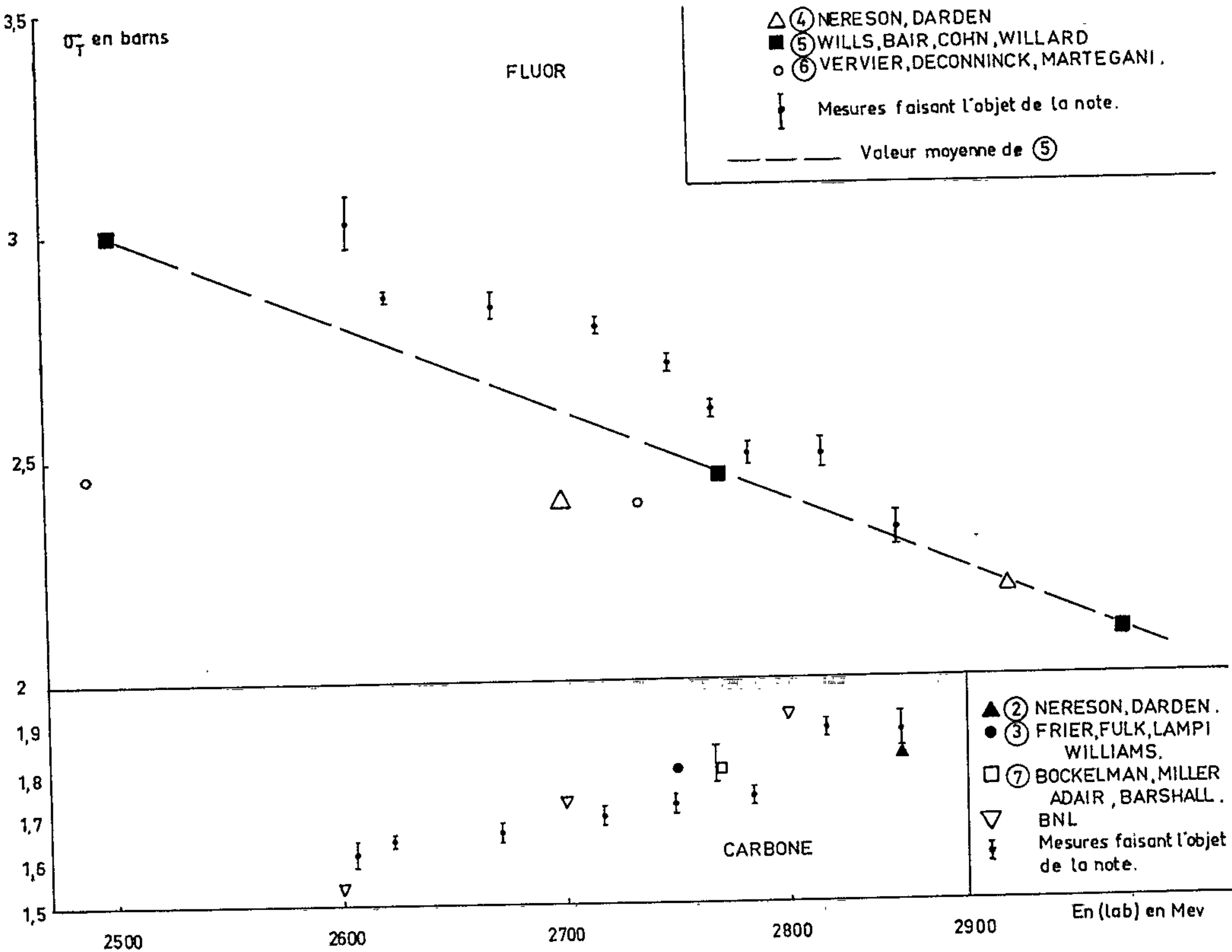


Fig. 1.

On peut remarquer que, pour le carbone, nos résultats s'accordent avec les points de référence [(2), (3), (7)], mais, pour le vanadium et le fluor, ils diffèrent sensiblement de certains résultats publiés. Nous avons trop peu de renseignements sur les mesures faites sur le vanadium par

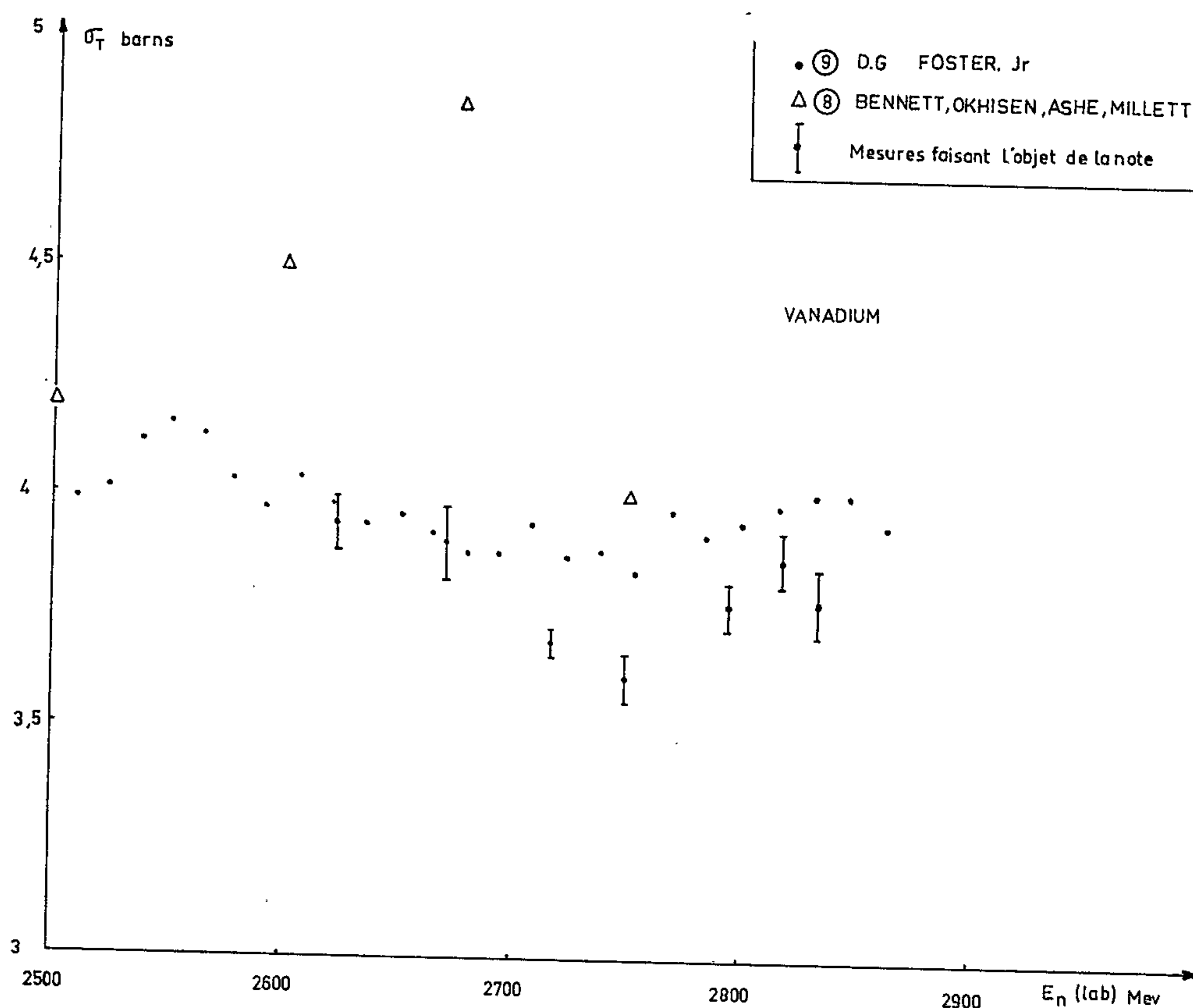


Fig. 2.

MM. Bennett, Okhysen, Ashe et Millett (8) pour déterminer la raison pour laquelle nos résultats sont aussi différents. Les résultats de M. Foster (9) sont toutefois très voisins des nôtres. Dans le cas du fluor, nos résultats sont systématiquement supérieurs à ceux publiés par MM. Nereson et Darden (4), MM. Wills, Bair, Cohn et Willard (5) et MM. Vernier, Deconninck et Martegani (6), mais sont en bon accord avec ceux de M. Yvon (C. E. A./D. A. M.) (10). Ce fait est dû certainement en partie à la résolution de l'énergie des neutrons (300 keV pour Nereson et Darden), ou à la difficulté de déterminer le fond dans une expérience avec barre d'ombre.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) G. Ambrosino et A. Sorriaux, Rapport C. E. A. N° 2399, 1964.
(2) Nereson et Darden, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 775.
(3) Frier, Fulk, Lampi et Williams, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 508.

(1) NERESON et DARDEN, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1678.
(2) WILLS, BAIR, COHN et WILLARD, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 891.
(6) VERVIER, DECONNINCK et MARTEGANI, *Deuxième Conférence internationale des Nations Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques.*
(7) BOCKELMAN, MILLER, ADAIR et BARSHALL, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 69.
(8) BENNET, OKHYSEN, ASHE et MILLETT, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, série II, 1957, p. 2-232.
(9) Communication privée de M. D. G. Foster Jr., Hanford Laboratories, 1964.
(10) Communication privée de M. Yvon (C. E. A./D. A. M.), 1964.
(11) HUGHES et SCHWARTZ, *Neutrons Cross Sections*, B. N. L. 325, 1958.

(Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires CEN, *Saclay.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductibilité électrique et structures ioniques dans les mélanges eau-acide acétique.* Note (*) de M. **Georges-Gabriel Perrault**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude des variations de la conductibilité électrique des mélanges eau-acide acétique avec la température et relation entre les phénomènes observés et différentes formes solvatées des ions.

On a mesuré la conductibilité en fonction de la température du système eau-acide acétique. La régulation thermique est obtenue à $\pm$ 0,005°C entre 0 et 75°C grâce à une chaîne thermostatique à deux éléments. On étudie les variations du logarithme de la résistance R de la cellule, mesurée par une méthode de substitution partielle ([1]), en fonction de l'inverse de la température absolue (*fig.* 1). L'expression donnée par Frenkel ([2]) de la conductibilité électrique des liquides permet d'écrire $\text{Log}\, R = E_\lambda/kT + \text{Cte}$. On note l'existence de domaines où les courbes obtenues sont, en première approximation, linéaires, et qui sont séparés par des zones de transition dont les températures moyennes sont T_t. Pour préciser les variations avec la température, on trace, à partir des données expérimentales, les courbes dérivées : $f = (\Delta \text{Log}\, R)/(\Delta\, 1/T)$ (*fig.* 2). On constate que f n'est pas constant dans chaque domaine mais varie moins que dans les zones de transition qui sont plus nettement visibles que sur la figure 1. On conclut donc que E_λ varie avec la température et l'on obtient

$$E = kf = E_\lambda - T\frac{dE_\lambda}{dT}.$$

Pour une composition donnée, chaque domaine sera caractérisé par la valeur moyenne, E_m, de E dans ce domaine. Cette valeur est mesurée sur la figure 1 par la pente de l'élément linéaire correspondant. On étudie les variations avec la composition, des différentes températures T_t (*fig.* 3) et de l'énergie E_m dans chaque domaine (*fig.* 4).

L'analyse des résultats permet de séparer le diagramme en trois zones. De 95 à 100 % d'acide, en volume à 25°C, les énergies E_m croissent très rapidement quand la teneur en eau des mélanges diminue et sont égales dans tous les domaines, les températures T_t décroissent, les différentes courbes convergeant vers la température de fusion de l'acide pur. Entre 30 et 95 % d'acide, les températures T_t diminuent quand la teneur en eau augmente, les énergies E_m passent par un minimum vers 70 % d'acide et prennent des valeurs différentes dans chaque domaine. Entre 0 et 20 % d'acide les températures T_t croissent avec la concentration en acide et

les courbes convergent vers 0°C pour l'eau pure, les énergies E_m croissent avec la dilution en acide sauf dans le premier domaine où il y a un minimum pour 16-17 % d'acide. Entre 20 et 30 % d'acide les variations

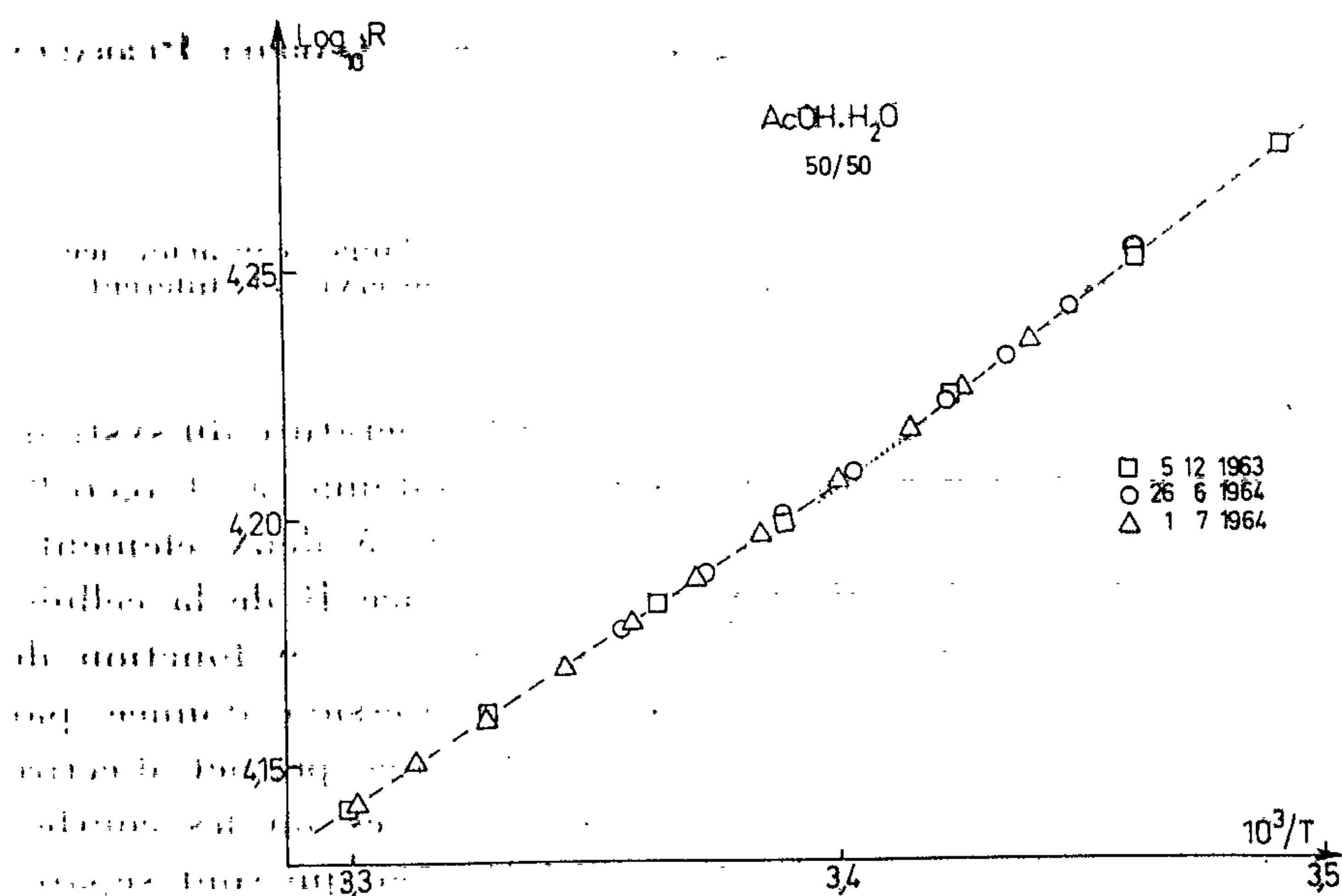


Fig. 1.

des températures T_t et des énergies E_m assurent une continuité entre les deux zones précédentes. Pour 25 % d'acide, E_m présente un maximum dans le premier domaine et une anomalie importante dans le troisième domaine.

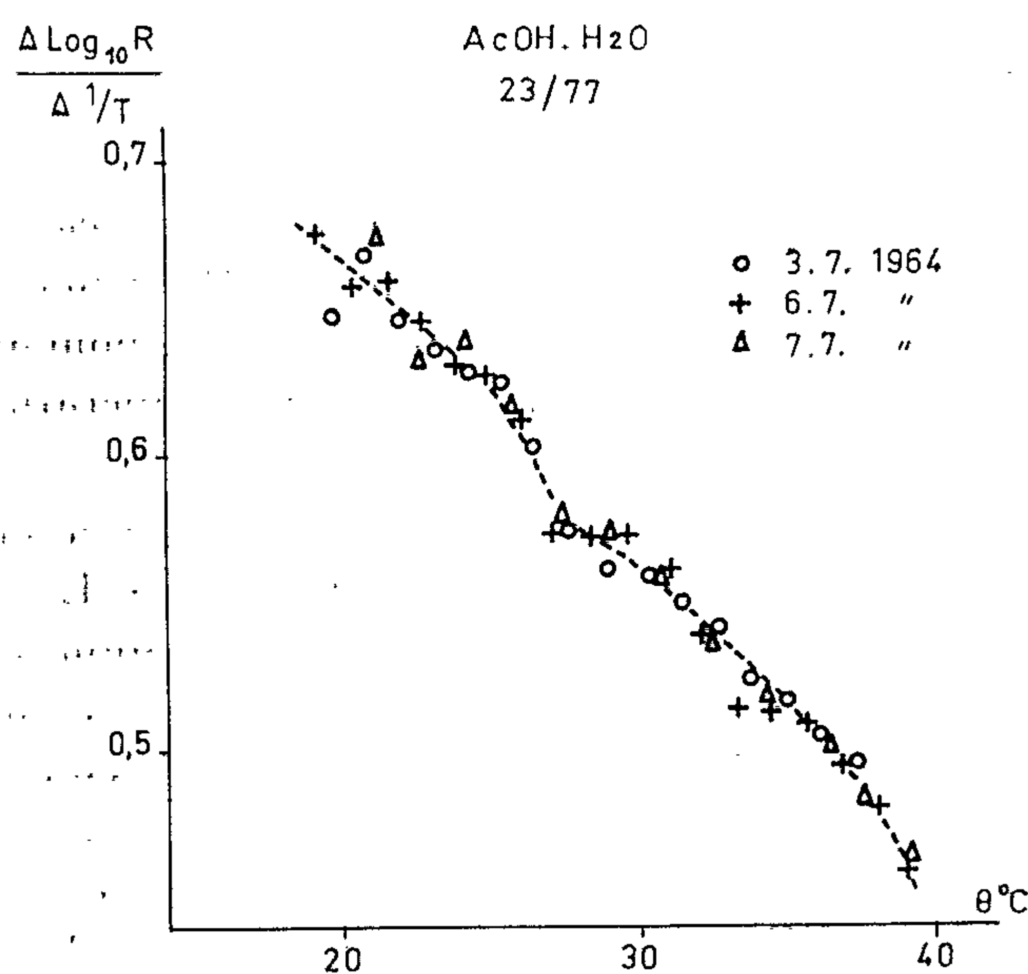


Fig. 2.

Pour expliquer les phénomènes observés jusqu'à 95 % d'acide, on suppose l'existence de deux groupes d'équilibres entre les diverses formes solvatées des ions :

$$2\,CH_3COOH + q H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2H_2^+ + CH_3CO_2^-,\ q H_2O,$$

$$CH_3COOH + (4 + q) H_2O \rightleftharpoons p^+(H_2O)_4 + CH_3CO_2^-,\ q H_2O.$$

D'après l'équation de Gurney ([3]) le nombre de molécules d'eau d'hydratation de l'anion interviendra dans le calcul des énergies d'association des différents couples ioniques. L'anomalie qu'on trouve à 30°C dans les

Fig. 3.

variations de viscosité avec la température ne se retrouvant pas ici, on suppose que la viscosité n'intervient pas et que la conductibilité est exclusivement protonique, soit à partir des protons solvatés agissant en centres donneurs, soit à partir d'anions solvatés agissant en centres accepteurs. En généralisant la relation de Frenkel ([2]) aux différents porteurs de charges on écrit

$$\lambda = A \sum_i c_i e^{-\frac{E_i}{kT}},$$

où A est une constante, c_i la concentration en centres actifs de type i, donneurs ou accepteurs, et E_i l'énergie d'activation qui lui correspond. On suppose que l'énergie d'activation des anions décroît quand leur hydratation augmente.

En étudiant, dans plusieurs cas particuliers, l'influence de la juxtaposition de plusieurs types de centres actifs on conclut que les domaines

concentration-température correspondent à l'influence prédominante de l'une des formes solvatées de l'ion acétate, la solvatation augmentant avec la température quand on passe d'un domaine au suivant, et que les deux zones de composition situées de part et d'autre de 25 % d'acide correspondent aux deux formes solvatées du proton : tétrahydratée et

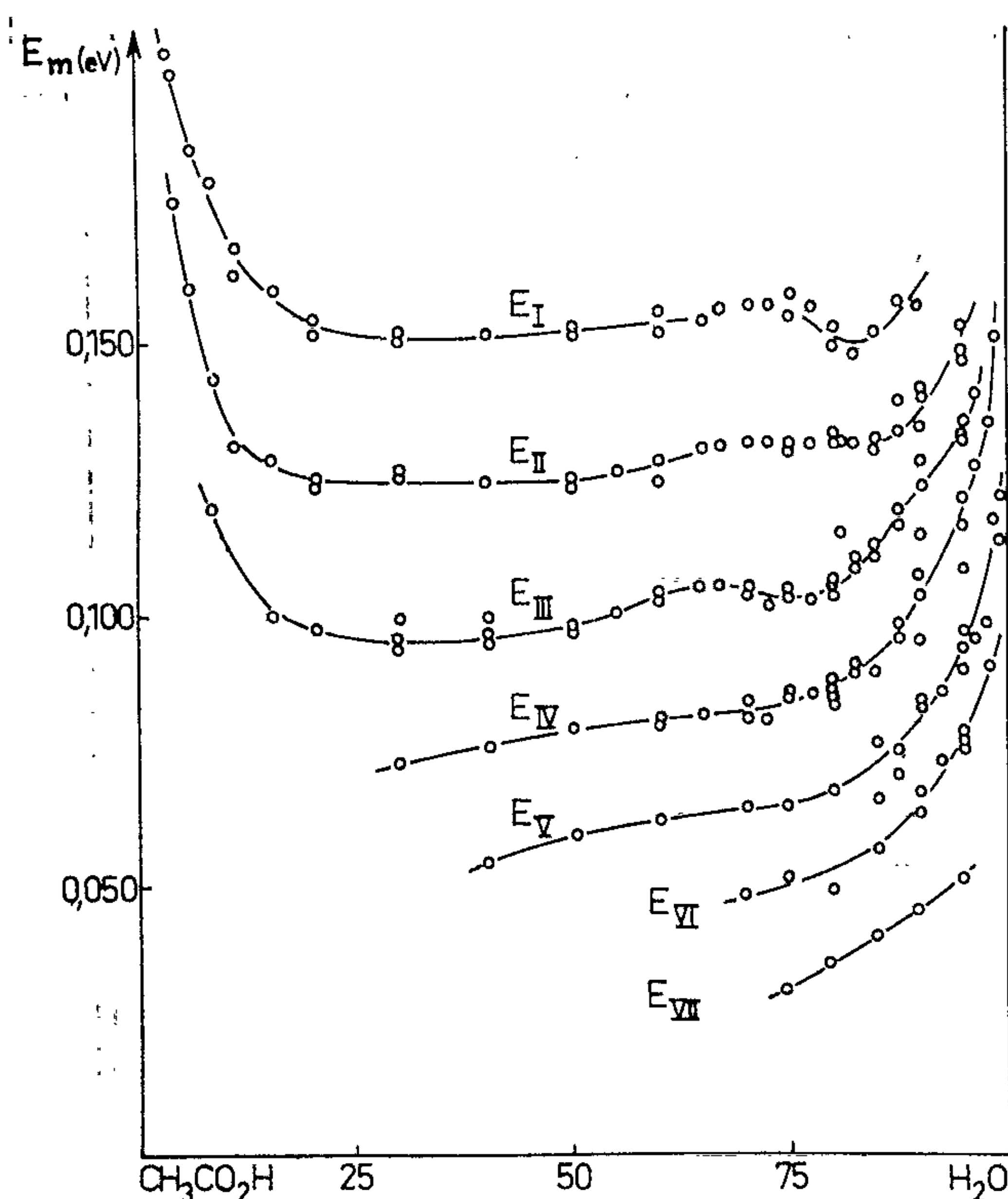


Fig. 4.

monoacétique dont l'existence explique les différentes cinétiques observées dans la dismutation de Pb_3O_4 par les mélanges eau-acide acétique ([4]).

Enfin l'augmentation de la solvatation des ions avec la dilution fournit qualitativement les mêmes résultats que la théorie de l'atmosphère ionique de Debye-Hückel dans les solutions aqueuses diluées.

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) E. Fromy, *Mesures en radiotechnique*, Dunod, Paris, 1958, chap. II, § A-1, p. 143.
([2]) I. Frenkel, *Kinetic theory of liquids*, Oxford, 1946.
([3]) R. W. Gurney, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 499.
([4]) G. Perrault, *Thèse 3e Cycle*, Strasbourg, juillet 1960. G. Perrault et J. Brenet, *Electrochimica Acta*, 5, 1961, p. 13.

(*Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Partage de l'acide dibenzylphosphorique entre une phase aqueuse et différents solvants non miscibles.* Note (*) de MM. **Pierre Courtemanche** et **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié le partage de l'acide dibenzylphosphorique entre une phase aqueuse d'acidité ou de force ionique déterminée et divers solvants non miscibles. Ils ont déterminé les constantes de dimérisation, de distribution et de dissociation en utilisant de l'acide dibenzylphosphorique marqué au ^{32}P.

L'emploi de l'acide dibenzylphosphorique (HDBzP), en tant qu'agent d'extraction, est signalé par Krasovec et Jan [1] qui ont déterminé son comportement physicochimique dans la paire chloroforme-eau, et Potapova [2] qui a étudié la séparation de ^{90}Y du mélange $^{90}Sr + {}^{90}Y$ en milieu nitrique par l'HDBzP, en solution dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le benzène. Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés — à l'image de ce qui a été réalisé jusqu'ici au sujet des acides dibutylphosphorique (HDBP) [[3], [4]] et di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP) notamment — au comportement de l'HDBzP dans différentes paires solvant organique-eau, avant d'étudier les propriétés extractrices vis-à-vis de divers ions métalliques.

Après avoir rappelé la définition de trois constantes d'équilibre à la fois spécifiques du réactif et d'un solvant déterminé, à savoir :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \qquad K_d = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}}, \qquad K_2 = \frac{[H_2A_2]_{org}}{[HA]^2_{aq}},$$

nous exposons brièvement les relations qui régissent l'équilibre des diverses espèces de HA (symbole du réactif, ici un monoacide) entre les phases aqueuse et organique de volume identique ($V_{aq} = V_{org}$). Dans la phase organique, nous avons les espèces H_2A_2 et HA — sans tenir compte d'espèces plus condensées qui semblent exister à partir d'une certaine concentration [5] et dans la phase aqueuse, les espèces HA et A^-.

I. *La concentration totale en réactif varie, l'acidité de la phase aqueuse est maintenue constante.* — A l'équilibre, le rapport de distribution q (ou coefficient de partage apparent) s'écrit

$$q = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{2[H_2A_2]_{org} + [HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]},$$

soit

$$(1) \qquad q = 2K_2\left(\frac{K_d}{\varphi}\right)^2 C_{aq} + \frac{K_d}{\varphi}, \qquad \text{où} \quad \varphi = 1 + \frac{K_a}{[H^+]}.$$

L'équation (1) est résolue graphiquement suivant la méthode de Sillen [6] en portant $\log q = f(\log C_{aq})$ en adaptant aux points expérimentaux

la courbe normalisée $\log y = \log (x + 1)$. Pour $x = C_{aq} \to 0$, on obtient $\log (K_d/\varphi)$ (asymptote horizontale); au point d'intersection des deux asymptotes, on a $\log K_2 (K_d/\varphi)$.

D'où $\log K_2$ (K_2 = Cte de dimérisation).

II. *La concentration totale en réactif est constante (et faible), la phase aqueuse de force ionique constante a une acidité variable.* — Connaissant K_2, le rapport q défini comme précédemment (I) pourra s'écrire sous la forme suivante :

$$q_{corr} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)},$$

soit

$$\frac{K_d}{q_{corr}} = \frac{K_a}{[H^+]} + 1, \tag{2}$$

avec

$$q_{corr} = (q+1)\frac{[HA]_{org}}{C_{tot}} \quad \text{et} \quad [HA]_{org} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_2 . C_{tot}\frac{q}{1+q}}}{4K_2}.$$

La résolution graphique de l'équation (2) se fait également par adaptation de la courbe normalisée $\log y = \log (x + 1)$ en portant $\log q_{corr} = f(\log [H^+])$. L'asymptote horizontale pour $x = 1/[H^+] \to 0$ donne $\log K_d$ (K_d = Cte de distribution) et l'intersection des deux asymptotes $\log K_a$ (K_a = Cte de dissociation).

La connaissance de K_a permet alors d'exploiter les valeurs K_d/φ déterminées en I.

III. *La concentration totale en réactif varie, la phase aqueuse a une forme ionique constante et ne contient pas d'acidité libre (avant équilibre).* — A l'équilibre, nous avons

$$q = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{2[H_2A_2]_{org} + [HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]},$$

soit

$$C_{org} = 2K_2\left(\frac{K_d}{K_a}\right)^2 [H^+]^2[A^-]^2 + \left(\frac{K_d}{K_a}\right)[H^+][A^-] \tag{3}$$

et dans la phase aqueuse, $[A^-] = [H^+]$.

En portant $\log C_{org} = f(2 \operatorname{Log} [H^+])$ on obtient, lorsque le dimère est la seule espèce en solution organique, une courbe de pente $= +2$ dans le domaine de C_{org} correspondant à l'existence du dimère. On tirera directement la valeur $\log K_2 (K_d/K_a)^2$ reliant les valeurs des trois constantes pour un tel milieu. Si l'observation d'une telle propriété remarquable est peu nette, on trace la courbe

$$\log C_{org} - 2\log[H^+] = \log\frac{K_d}{K_a} + \log\left[2K_2\left(\frac{K_d}{K_a}\right)[H^+][A^-] + 1\right]$$

qu'on traite au moyen de la courbe normalisée $\log y = \log (x + 1)$.

Pour $x = [H^+] \to 0$,

$$\log C_{org} - 2\log[H^+] \to \log \frac{K_d}{K_a} \quad \text{(asymptote horizontale)}.$$

A l'intersection des deux symptotes, on a $\log K_2 (K_d/K_a)$, terme qu'on peut comparer avec les résultats de I et II.

Mode opératoire et résultats. — Tous les équilibres ont été réalisés et les mesures effectuées à 25°C. La mise en équilibre a été obtenue dans un bain thermostaté par agitation « end over end » de plusieurs heures.

Nous avons utilisé de l'HDBzP marqué au ^{32}P par l'intermédiaire de dibenzylphosphite-^{32}P obtenu auprès du Radiochemical Centre d'Amersham et oxydé en HDBzP-^{32}P par la méthode de Clark et Todd [7].

L'activité mesurée sur chaque phase a été corrigée pour le bruit de fond, le temps mort du compteur Geiger-Muller et l'absorption propre à chaque solvant. Les mesures ont été effectuées avec le compteur pour liquides 18.524 de la Radiotechnique sous 8 cm de plomb.

Les solvants employés sont les suivants : tétrachlorure de carbone R. P., toluène pur (Prolabo), nitrobenzène pur (Prolabo), benzène p. a. (Merck), chloroforme R. P. lavé à l'eau, méthylisobutylcétone (hexone) purifiée, acétate de *n*-butyle (É 124-126°).

Pour les équilibres correspondant à I, la phase aqueuse était une solution de $HClO_4$ $1{,}045 \cdot 10^{-2}$ N.

Pour ceux correspondant à II, la phase aqueuse était un mélange de $NaClO_4$ et $HClO_4$ de force ionique 1.

Pour ceux correspondant à III, la phase aqueuse était une solution de $NaClO_4$ M.

Pour les mesures de $[H^+]$ correspondant à III, nous avons tracé une courbe d'étalonnage pour diverses concentrations en HDBzP dans $NaClO_4$M au moyen d'un compensateur Metrohm E 388 avec électrode de verre X et électrode au calomel avec jonction de NaCl.

Dans le tableau suivant sont reportés tous les résultats obtenus pour chaque série d'essais :

Solvants.	I. 10^{-6} M < C_{tot} < 10^{-1} M, $\mu = 10^{-2}$.		II. $C_{tot} = 3{,}60 \cdot 10^{-4}$ M, $\mu = 1$.		III. 10^{-4} M < C_{tot} < 10^{-1} M, $\mu = 1$. $\log K_2 \cdot \frac{K_d}{K_a}$.	
	$\log K_2$.	$\log K_d$.	pK_a.	$\log K_d$.	Valeur expérimentale.	Val. calc. par I + II.
Tétrachlorure de carbone...	+6,40	−1,13	–	–	–	–
Toluène..................	+5,34	−0,29	–	–	–	–
Benzène..................	+4,90	+0,10	0,71	+0,17	+5,90	+5,78
Chloroforme.............	+3,96	+1,09	0,71	+1,10	–	–
Chloroforme [valeurs de Krašovec et Jan [1]].....	(+3,90)	(+0,92)	(0,70)	(+1,26)	–	–
Nitrobenzène............	+3,32	+1,07	0,71	+1,10	+5,0	+5,13
Hexone..................	+1,66	+1,81	–	–	–	–
Acétate de *n*-butyle.......	+1,18	+1,97	–	–	–	–

Les valeurs observées pour $\log K_2$ (HDBzP) sont assez voisines de celles observées, pour $\log K_2$(HDBP) (4), la différence étant bien plus nette sur $\log K_d$. Le produit $K_2 K_d^2$ traduit assez bien la différence :

$$\text{pour HDBzP,} \quad K_2 K_d^2 \simeq 1,7.10^5;$$
$$\text{pour HDBP,} \quad K_2 K_d^2 \simeq 5.10^3.$$

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) F. Krasovec et J. Jan, *Croat. Chem. Acta*, 25, 1963, p. 183-193.
(2) S. A. Potapova, *Radiokhimiya*, 5, (2), 1963, p. 110-114.
(3) D. Dyrssen, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 1771-1786.
(4) D. Dyrssen et Liem Djiet Hay, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1091-1099.
(5) C. F. Baes Jr, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 707.
(6) L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 186-202.
(7) V. M. Clark et A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2030.

*(Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de la Faculté des Sciences,
1, rue Raulin, Lyon, 7e, Rhône.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de l'addition du brome sur les oléfines. Interprétation de l'effet de solvant dans la série constituée par le système binaire « méthanol-eau ».* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois, Xuân Quang Huynh** et **Henri Viellard**, présentée par M. Georges Champetier.

Les variations de la réactivité des oléfines dans une série de solvants « méthanol-eau » sont interprétées quantitativement dans un large domaine de la constante de vitesse globale de la réaction de bromation (10^5). Pour aboutir à une corrélation satisfaisante « réactivité-effet de solvant », on suppose une identité du chemin réactionnel dans toute la série des solvants. Le traitement cinétique est développé à l'aide d'une théorie électrostatique relative aux réactions du type « ion-dipôle » appliquée aux attaques par les entités Br_2 et Br_3^-. La corrélation « réactivité-solvant » finale est exprimée par une relation dont la constante de l'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$ et la constante diélectrique du milieu sont les variables dans les limites de la série.

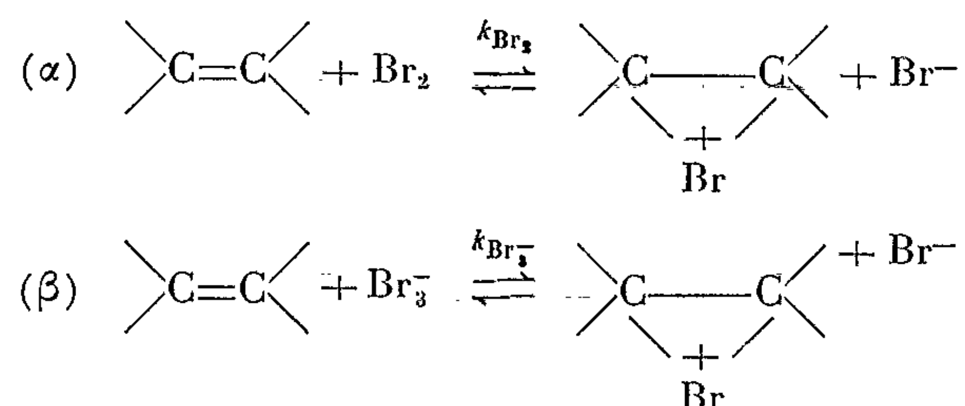
L'étude de la bromation des oléfines dans les séries de solvants méthanol-eau et méthanol-fréon 112 a permis de couvrir un très large domaine de constantes de vitesse ($k_{\text{eau}}/k_{\text{fréon 112}} = 3.10^{10}$) (1).

Dans cette Note nous exposerons nos résultats relatifs à l'interprétation de la variation importante et continue de la réactivité des oléfines dans la série des solvants « méthanol-eau ».

La représentation de $\log k/k_0$ en fonction de l'inverse de la constante diélectrique (graphique 1) indique clairement qu'il n'existe pas de relation simple du type « réactivité-solvant ». D'ailleurs l'application d'une telle formule établie pour un modèle réactionnel simple ne peut qu'exceptionnellement être utilisée pour les processus complexes.

L'analyse que nous avons conduite pour rendre compte de cet effet de solvant repose en premier lieu sur la connaissance du mécanisme probable de la réaction et tient compte de la nature et de la concentration des entités réagissantes.

D'après P. D. Bartlett et D. S. Tarbell (2), l'étape déterminante de la réaction est la formation d'un ion bromonium obtenu par attaque, soit de l'entité Br_2, soit de l'entité Br_3^-.



Les concentrations de Br_2 et Br_3^- étant liées par l'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftarrows Br_3^-$, la constante globale de bromation est exprimée par l'équation (1)

$$k_g = k_{Br_3^-} \frac{\frac{k_{Br_2}}{k_{Br_3^-}} + K[Br^-]}{1 + K[Br^-]}. \qquad (1)$$

Cette constante de vitesse globale dépend ainsi des constantes k_{Br} et $k_{Br_3^-}$ et de la constante d'équilibre K dont nous avons déterminé les valeurs par spectrophotométrie ultraviolette ([3]) pour tous les milieux « $MeOH-H_2O$ ».

Pour rendre compte quantitativement de l'action du solvant quant à la cinétique de la réaction, un modèle de l'acte réactionnel étant nécessaire, nous avons supposé que les réactions α et β sont du type « ion positif-dipôle induit » au niveau de l'état de transition proche de l'ion bromonium.

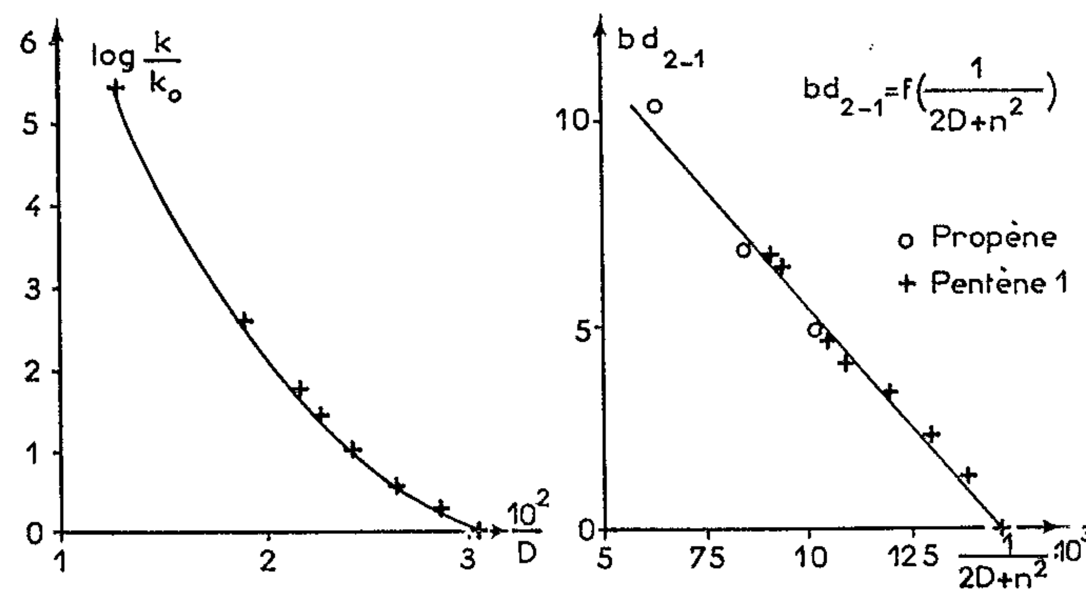


Fig. 1. Fig. 2.

La théorie de J. E. Dubois et J. Barthel ([4]) permet de relier l'effet de solvant sur la constante de vitesse d'une réaction correspondant au modèle « ion-dipôle » à la variation de la constante diélectrique; la relation est exprimée sous la forme :

$$\frac{k^{(1)}}{k^{(2)}} = e^{\frac{\cos\theta_0}{kTr_0^2}(n^2+2)meZ_A\left[\frac{1}{2D_2+n^2} - \frac{1}{2D_1+n^2}\right]}. \qquad (2)$$

Pour simplifier l'écriture, on pose

$$b = \frac{\cos\theta_0}{kTr_0^2}(n^2+2)\,meZ_A,$$

et

$$d_{2-1} = \frac{1}{2D_2+n^2} - \frac{1}{2D_1+n^2},$$

$k^{(1)}$ et $k^{(2)}$ sont les constantes de vitesse de la réaction dans des solvants de constantes diélectriques D_1 et D_2.

La relation (2) s'écrit donc, sous forme abrégée :

$$\frac{k^{(1)}}{k^{(2)}} = e^{bd_{2-1}}. \qquad (3)$$

Elle a été appliquée à des réactions simples de catalyse basique où les variations dues au solvant sont moins importantes.

Si l'on suppose toutes les hypothèses sur le mécanisme des réactions rigoureusement maintenues dans toute la série des solvants, l'extension de la relation (3) à la bromation des oléfines conduit à l'expression suivante du rapport des constantes de vitesse globales relatives aux solvants (1) et (2) en fonction de la constante diélectrique du milieu :

$$\frac{k_g^{(1)}}{k_g^{(2)}} = e^{b'' d_{2-1}} \frac{R^{(2)} e^{(b'-b'') d_{2-1}} + K^{(1)}[Br^-]}{R^{(2)} + K^{(2)}[Br]} \frac{1 + K^{(2)}[Br^-]}{1 + K^{(1)}[Br^-]} \qquad (4)$$

dans laquelle R correspond au rapport $k_{Br_2}/k_{Br_3^-}$ et b' et b'' sont les valeurs de b relatives à la bromation par Br_2 et par Br_3^-.

Si l'on fait l'hypothèse qu'il existe un domaine de constantes diélectriques dans lequel :

$$K^{(1)}[Br^-] \ll R^{(2)} e^{(b'-b'') d_{2-1}}.$$

L'expression (4) devient, sous sa forme logarithmique :

$$\text{Ln} \frac{k_g^{(1)}}{k_g^{(2)}} = b' d_{2-1} - \text{Ln}(1 + K^{(1)}[Br^-]) + \text{Ln} \frac{R^{(2)}(1 + K^{(2)}[Br^-]}{R^{(2)} + K^{(2)}[Br^-]}. \qquad (5)$$

En choisissant le solvant (2) comme référence, la variation de $k_g^{(1)}$ pour une concentration de bromure donnée s'exprime comme suit :

$$\text{Ln} \frac{k_g^{(1)}}{k_g^{(2)}} = b' d_{2-1} - \text{Ln}(1 + K^{(1)}[Br^-] + \text{Cte}. \qquad (6)$$

Il apparaît que, dans ce domaine, *l'effet de solvant résulte de la variation de* k_{Br_2} *sous l'influence de la constante diélectrique d'une part, et de la variation de la constante de l'équilibre* $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$ *d'autre part.*

La représentation de la fonction :

$$\text{Ln} \frac{k_g^{(1)}}{k_g^{(2)}} + \text{Ln}(1 + K^{(1)}[Br^-]) = f(d_{2-1})$$

doit être une droite de pente b' et d'ordonnée à l'origine

$$\text{Ln} \frac{R^{(2)}(1 + K^{(2)}[Br^-])}{R^{(2)} + K^{(2)}[Br^-]}.$$

Les résultats obtenus pour dix composés éthyléniques dans l'eau et le méthanol ([5]) et pour le propène et le pentène-1 dans la série eau-méthanol

ont permis de vérifier cette relation. Si pour les solvants contenant moins de 10 % de méthanol, l'approximation

$$R^{(2)}\,e^{(b'-b)d_{2-1}} \gg K^{(1)}[Br^-]$$

n'est plus valable, l'ordonnée à l'origine de la droite représentative de

$$\mathrm{Ln}\,\frac{k_g^{(1)}}{k_g^{(2)}} + \mathrm{Ln}\,(1 + K^{(1)}[Br^-]) = f(d_{2-1})$$

permet cependant de déterminer la valeur la plus probable de $R^{(2)}$, et d'obtenir ainsi bd_{2-1} d'après la relation (4). Les valeurs obtenues se placent sur la droite de la figure 2 avec une très bonne précision.

L'équation (4) explicitée à l'aide des grandeurs expérimentales prend la forme suivante :

$$\frac{k_g^{(1)}}{k_g^{\mathrm{MeOH}}} = \frac{15\,e^{1150\,d_{2-1}} + K^{(1)}[Br^-]}{1 + K^{(1)}[Br^-]}\,\frac{1 + K^{\mathrm{MeOH}}[Br^-]}{15 + K^{\mathrm{MeOH}}[Br^-]}.$$

L'excellent accord constaté entre les résultats expérimentaux et la théorie (graphique 2) laisse supposer qu'aucun phénomène de solvatation spécifique n'apparaît dans la série des solvants étudiés. Les hypothèses formulées apparaissent confirmées à la fois en ce qui concerne les mécanismes retenus, les modèles électriques choisis et la validité de la théorie électrostatique des effets de solvant pour une variation « réactivité-solvant » aussi importante.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) J.-E. Dubois, F. Garnier et H. Viellard (à paraître).

(2) P. D. Bartlett et D. S. Tarbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 466.

(3) J.-E. Dubois et H. Herzog, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 57; J.-E. Dubois et F. Garnier (à paraître).

(4) J.-E. Dubois et J. Barthel, *Electrolytes*, Pergamon Press, Londres, 1962, p. 343; *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1531.

(5) J.-E. Dubois et G. Barbier (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie organique physique, Faculté des Sciences, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Méthode d'analyse des courbes de polarisation des systèmes électrochimiques consécutifs*. Note (*) de MM. **Jean Jacq**, **Jean Vignes** et Mme **Odile Bloch**, présentée par M. Paul Pascal.

On donne l'équation générale des courbes de polarisation caractéristiques de deux systèmes électrochimiques consécutifs et l'on montre comment cette équation permet de rendre compte des résultats expérimentaux relatifs au système $Cu^{2+}/Cu^{+}/Cu$.

Alors que l'équation des courbes de polarisation des systèmes électrochimiques simples est maintenant bien établie, l'analyse des systèmes consécutifs est beaucoup plus délicate. Or, de nombreux systèmes correspondent à ce type de réactions, qu'il s'agisse de réactions électrochimiques mises en œuvre dans les piles à combustibles [oxygène (1), méthanol (2)] ou même de systèmes minéraux beaucoup plus simples pour lesquels des ions de valences intermédiaires sont susceptibles d'exister. C'est le cas, par exemple, des systèmes M^{2+}/M, où M représente un métal et M^{2+} le cation métallique correspondant [(3) à (6)].

Nous donnerons ici l'équation générale des courbes de polarisation impliquant deux étapes consécutives et, à titre d'application, nous discuterons le cas de la réduction polarographique de l'ion Cu^{2+} dans $HClO_4$, 0,1 M étudié par Kolthoff et Okinaka (7).

Équation générale de la courbe de polarisation de deux systèmes électrochimiques consécutifs. — Considérons les deux systèmes oxydo-réducteurs consécutifs :



(1) $$A + n_1 e \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B,$$

(2) $$B + n_2 e \underset{k'_2}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C$$

dont les potentiels normaux sont respectivement égaux à E_1^0 et E_2^0. La constante de vitesse de transfert de charge k_1 (cm.s^{-1}) pour la réduction de A en B est liée au potentiel E de l'électrode par la relation [(8), (9), (10)] classique :

(3) $$k_1 = k_1^0 \exp\left[-\frac{\alpha_1 n_1 F}{RT}(E - E_1^0)\right],$$

où k_1^0 désigne la constante intrinsèque apparente de vitesse de transfert de charge (cm.s^{-1}) du système A/B. Elle renferme le coefficient d'activité de A et la correction de couche double (11); α_1 désigne le coefficient de transfert de la réaction de réduction de A en B.

On a, de même, pour les trois autres constantes k'_1, k_2 et k'_2 :

(3) $$\begin{cases} k'_1 = k_1^0 \exp\left[\dfrac{(1-\alpha_1) n_1 F}{RT}(E - E_1^0)\right], \\ k_2 = k_2^0 \exp\left[\dfrac{-\alpha_2 n_2 F}{RT}(E - E_2^0)\right], \\ k'_2 = k_2^0 \exp\left[\dfrac{(1-\alpha_2) n_2 F}{RT}(E - E_2^0)\right]. \end{cases}$$

Moyennant un certain nombre d'hypothèses ([12]) et en tenant compte de la compétition entre transfert de charge et transfert de masse, l'équation générale de la courbe intensité-potentiel s'écrit :

$$(4)\quad \begin{cases} i = n_1 F (a_A c_A + a_B c_B + a_C c_C), \\ a_A = \dfrac{-m_A}{D} p \left[1 + \left(1 + \dfrac{n_2}{n_1}\right) q + q'\right], \\ a_B = \dfrac{m_B}{D}\left[p'(1+q') - \dfrac{n_2}{n_1} q (1+p)\right], \\ a_C = \dfrac{m_C}{D} q' \left[\dfrac{n_2}{n_1}(1+p) + \left(1 + \dfrac{n_2}{n_1}\right) p'\right], \\ D = (1+p+p')(1+q+q') - p'q, \end{cases}$$

où les fonctions p, p', q et q' sont respectivement égales à k_1/m_A, k'_1/m_B, k_2/m_B et k'_2/m_C.

c_A, c_B et c_C sont les concentrations (moles.cm^{-3}) en solution de A, B et C;

m_A, m_B et m_C, les constantes de vitesse de transfert de masse (cm.s^{-1}) définies par la formule :

$$(5)\quad m_A = \frac{D_A}{\delta_A},$$

où D_A est le coefficient de diffusion (cm^2.s^{-1}) de la substance A; δ_A est l'épaisseur (cm) de la couche de diffusion de la substance A suivant l'hypothèse de Nernst.

La densité de courant i (A.cm^{-2}) est comptée positivement pour une oxydation, négativement pour une réduction.

Dans le cas où l'oxydant A existe seul en solution (cas de la réduction de Cu^{2+} à l'électrode à goutte de mercure), l'équation générale (4) devient

$$(6)\quad I = \frac{i}{i_{A,d}} = \frac{p(1+\nu q + q')}{(1+p+p')(1+q+q') - p'q};$$

en posant

$$(7)\quad \begin{cases} i_{A,d} = -n_1 F m_A c_A, \\ \nu = 1 + \dfrac{n_2}{n_1}. \end{cases}$$

Cette équation dépend des paramètres cinétiques k_1^0, k_2^0, m_A, m_B, m_C, α_1 et α_2 et de la différence $E_2^0 - E_1^0$ des potentiels normaux des deux systèmes. La courbe représentative peut prendre différentes formes simplifiées selon les valeurs relatives des différents paramètres [([12]), ([13])].

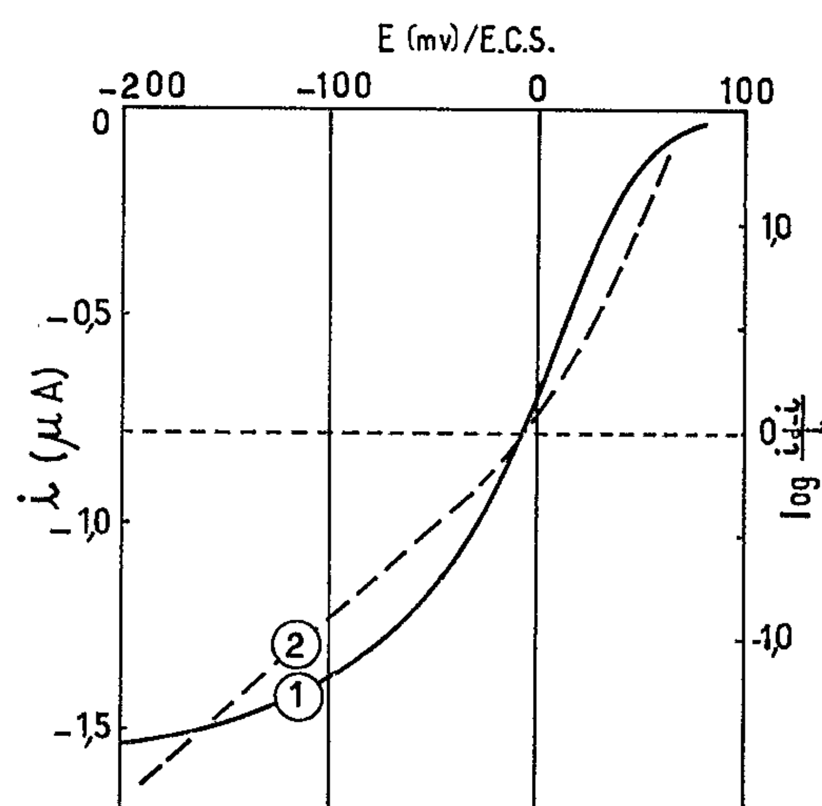
Lorsque la réaction (2) n'a pas lieu (cas d'un système simple),

$$(8)\quad I = \frac{p}{1+p+p'}.$$

C'est l'équation classique de la vague de réduction de A en B.

Analyse de la courbe de réduction de l'ion cuivrique sur électrode à goutte de mercure. — La courbe expérimentale tracée par Kolthoff et Okinaka ([7]) est représentée par la courbe 1 de la figure ci-jointe.

L'analyse de cette courbe, effectuée par la méthode classique, montre que $\log (i_d - i)/i$ ne varie pas linéairement dans tout l'intervalle de potentiel (*voir* courbe 2), ce qui, d'après les auteurs, caractérise une réaction « quasi-réversible ».



Courbe intensité-potentiel $i = f(E)$ (courbe 1)
et sa transformée $\log (i_d - i)/i = f(E)$ (courbe 2).
Concentration en $Cu^{2+} = 2,83 . 10^{-4}$ M.
Concentration en $HClO_4 = 0,1$ M.
D'après Kolthoff et Okinaka ([7]).

Nous avons repris l'analyse de la courbe expérimentale en supposant que :

1° la réduction de Cu^{2+} en Cu s'effectue en une seule étape (de potentiel normal $E^0 = (E''_1 + E''_2)/2$, où $E''_1 = -79$ mV/SCE et $E''_2 = 144$ mV/SCE ([14]), donc $E^0 = 32,5$ mV/SCE), c'est-à-dire en appliquant l'équation (8) qui ne dépend que de deux paramètres k''/m_A et α. On constate qu'il est impossible de trouver un couple de valeurs k''/m_A, α pour lequel la courbe représentative de l'équation (8) soit confondue (aux erreurs expérimentales près) avec la courbe expérimentale 1.

2° la réduction de Cu^{2+} en Cu s'effectue en deux étapes par l'intermédiaire de Cu^+, c'est-à-dire en appliquant l'équation (6), où $n_1 = n_2 = 1$.

On suppose, de plus, que

$$m_B \simeq m_C \simeq m_A = m = \sqrt{\frac{7D_A}{3\pi t}}.$$

D'après les valeurs expérimentales de Kolthoff et Okinaka, t représentant le temps de goutte, $m = 9,5 . 10^{-4}$ cm.s^{-1}.

Dans le cas particulier qui nous intéresse, on peut montrer que l'équation (6) ne prend pas de forme simplifiée et qu'elle dépend des quatre paramètres k_1^0, k_2^0, α_1 et α_2.

L'ajustement de la courbe théorique représentative de l'équation (6) à la courbe expérimentale 1 permet de calculer les quatre paramètres. Cette détermination a été effectuée par la méthode des moindres carrés, ce qui conduit à une régression non linéaire résolue par la méthode de Raphson-Newton. Les calculs ont été faits sur ordinateur I. B. M. 7040.

On trouve alors, compte tenu de la valeur calculée pour m,

$$k_1^0 = (5{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\ \text{cm.s}^{-1},$$
$$k_2^0 = (4 \pm 1) \cdot 10^{-3}\ \text{cm.s}^{-1},$$
$$\alpha_1 = 0{,}52 \pm 0{,}01,$$
$$\alpha_2 = 0{,}6 \pm 0{,}1.$$

La courbe calculée d'après l'équation (6) en adoptant ces valeurs numériques est alors confondue avec la courbe expérimentale 1.

La méthode d'analyse des courbes de polarisation qui vient d'être décrite peut être généralisée à de nombreux autres systèmes électrochimiques consécutifs.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) J. Jacq et O. Bloch, *Electroch. Acta*, 9, 1964, p. 551.
(2) M. Prigent, *Thèse*, 1964.
(3) I. Epelboin et M. Froment, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1301,
(4) N. S. Hush et J. Blackledge, *J. Electroanal. Chem.*, (6), 5, 1963, p. 420.
(5) L. N. Nekrasov et N. P. Berezina, *Dokl. Akad. Nauk.*, 142, 1962, p. 855.
(6) G. M. Budov et V. V. Losev, *Zh. Fiz. Khim.*, 37, 1963, p. 578, 1023, 1230 et 1461.
(7) I. M. Kolthoff et Y. Okinaka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1953, p. 2296.
(8) P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publ. Inc., New-York, 1954, p. 34-35.
(9) G. Charlot, Mme Badoz-Lambling et B. Trémillon, *Les Réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959, p. 29.
(10) N. Tanaka et R. Tamamushi, *Electroch. Acta*, 9, 1964, p. 963.
(11) J. E. B. Randles, *Progress in Polarography*, Interscience Publ., New-York, 1, 1962, chap. VI, p. 125.
(12) J. Jacq, Rapports I. F. P. nos 11.180, 11.181 et 11.195 (octobre-novembre 1964).
(13) J. Jacq et O. Bloch, *Electroch. Acta* (à paraître).
(14) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publ., New-York, 1, 1952, p. 227.

(*Institut Français du Pétrole,*
Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise
et *Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique,*
Comité de Transformation des Énergies.)

CHROMATOGRAPHIE. — *Étude du comportement de quelques composés iodés thyroïdiens sur films chromatographiques souples.* Note (*) de MM. **Gaston Meyniel**, **Jean-Albin Berger**, **Roger-Noël Arnaud** et **Paul Blanquet**, transmise par M. René Fabre.

Utilisation de couches chromatographiques ultraminces à base de polyamide (films chromatographiques), pour la différenciation et le contrôle de pureté de certains composés iodés thyroïdiens.

Dans plusieurs publications antérieures, nous avons proposé d'une part une méthode de séparation par chromatographie en couches minces de certains composés iodés thyroïdiens [(1), (2)] et, d'autre part, l'utilisation en analyse minérale de couches chromatographiques ultraminces, à base de résines échangeuses d'ions, déposées sur un support souple en polyester (3). Plus récemment, A. Lestienne et E. P. Przybylowicz (4) ont développé les possibilités techniques et décrit de nombreuses applications microanalytiques de ces « films chromatographiques » de nature variée, minérale ou organique.

Nous nous proposons simplement, dans cette Note, de décrire les premiers essais de différenciation analytique de quelques composés iodés thyroïdiens sur film chromatographique à base de polyamide (6).

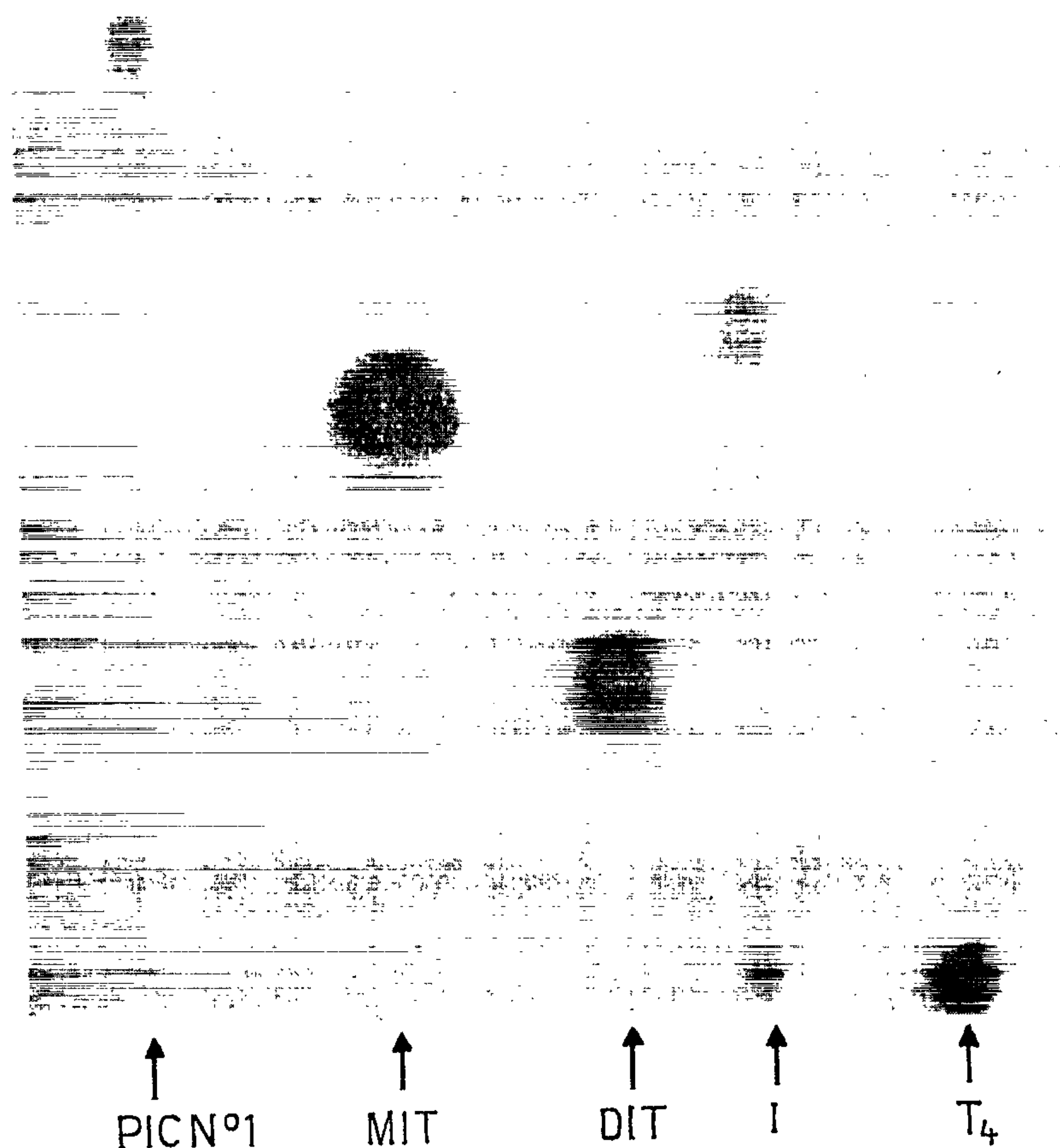
Comparativement à la chromatographie de partage sur papier, les avantages de cette méthode résident essentiellement dans sa rapidité d'exécution, qui n'excède pas 2 h, dans le très faible volume des prises d'essai, ainsi que dans les dimensions très réduites des chromatogrammes obtenus (10 × 10 cm au maximum).

Deux solvants ont été utilisés et ont donné des résultats comparables : le premier est constitué par de l'eau distillée saturée d'acétate d'éthyle et le second par une solution aqueuse d'HCl 0,01 N, saturée d'acétate d'éthyle.

Les composés thyroïdiens radioactifs ont été obtenus par voie biologique et extraits d'un hydrolysat thyroïdien de rats, préalablement soumis à une injection de ^{131}INa radioactif. La méthode d'extraction, publiée par ailleurs (5), permet d'isoler sur colonne de résine échangeuse d'ions Dowex 1 X 2 les cinq fractions suivantes :

— un mélange de divers peptides iodés (pic n° 1);
— la monoiodotyrosine (M. I. T.);
— la diiodotyrosine (D. I. T.);
— les diverses thyronines, dont la thyroxine (T_4);
— l'iodure radioactif lui-même ($^{131}I^-$).

L'identité de ces divers produits a été contrôlée en chromatographie sur papier, à l'aide du mélange de Partridge (*n*-butanol, 80; acide acétique, 20; eau distillée, 100) et par comparaison avec des acides aminés témoins non radioactifs.



Les résultats obtenus sur films chromatographiques à base de polyamide sont illustrés sur la figure 1, qui représente l'autoradiographie d'un tel chromatogramme. On constate une différenciation particulièrement nette du pic n° 1, de la M. I. T., de la D. I. T. et de la T_4, alors que l'iodure présente une traînée radioactive assez marquée.

Les R_f trouvés sont comparables à ceux d'acides aminés non radioactifs, chromatographiés par ailleurs dans les mêmes conditions (M. I. T. : 0,49 pour 0,53; D. I. T. : 0,25 pour 0,27; T_4 : R_f nul dans les deux cas). Signalons également que les R_f de ces divers produits sont dans un ordre inverse par rapport aux R_f obtenus sur papier (M. I. T. : 0,50-0,55; D. I. T. : 0,62-0,67; T_4 : 0,80-0,85). D'autre part, le pic n° 1 se sépare sur papier en plusieurs constituants, alors que sur film chromatographique il ne semble former qu'une seule tache homogène. Le mécanisme de séparation de ces composés sur couche de polyamide doit être plutôt rapproché

de celui qui régit leur séparation sur colonne de résine Dowex 1 X 2 à groupements ammonium quaternaire, car on obtient dans les deux cas un pic n° 1 homogène et un ordre de migration strictement comparable pour les divers composés organiques.

Ces phénomènes semblent en liaison étroite avec la nature des solvants utilisés (solutions aqueuses de HCl saturées, soit d'acétate d'éthyle, soit de butanol) et également avec la nature chimique des supports (hauts polymères riches en groupements azotés).

Des essais sont actuellement en cours, concernant des films chromatographiques de nature différente et également d'autres types de solvants, mais telle quelle cette méthode permet un contrôle microanalytique accéléré des fractions isolées en chromatographie préparative sur colonne. La rapidité, les prises d'essai réduites, la simplicité des moyens mis en œuvre et la netteté des séparations obtenues soulignent tout l'intérêt de ce nouveau procédé et ses avantages sur la chromatographie sur papier.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) J.-A. BERGER, G. MEYNIEL, P. BLANQUET et J. PETIT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1534.

(2) J.-A. BERGER, G. MEYNIEL, J. PETIT et P. PLANQUET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2662.

(3) J.-A. BERGER, G. MEYNIEL et J. PETIT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2231.

(4) A. LESTIENNE, E. P. PRZYBYLOWICZ, W. J. STAUDENMEYER, E. S. PERRY, A. D. BAITSHOLTS et T. N. TISCHER, *IIIe Symposium de Chromatographie*, Bruxelles, 14-15 septembre 1964 (à paraître).

(5) G. MEYNIEL, P. BLANQUET, J.-A. BERGER, M. CROIZET et G. GAILLARD, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (à paraître).

(6) Feuilles chromatographiques Kodak « PE 3516 », type K, 541 V.

(*Laboratoires de Biophysique médicale et de Chimie analytique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, Clermont-Ferrand*, B. P. n° 38 et *I.N.S.E.R.M.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude des phénomènes thermiques accompagnant le fluage en torsion de copolymères polyesters insaturés - styrolène.* Note (*) de

M. **Jean-Claude Rosso**, Mme **Geneviève Grenier** et M. **Bernard Persoz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les échanges d'énergie calorifique qui accompagnent les déformations consécutives à l'application, puis à la suppression de contraintes de torsion exercées sur des copolymères succinofumarates de diéthylène glycol-styrolène sont étudiés à la température de 30°C à l'aide d'un microcalorimètre E. Calvet. Leur étroite dépendance avec l'état physique des macromolécules, la proportion de nœuds de réticulation et la teneur en styrolène a pu être mise en évidence.

Les travaux concernant les phénomènes thermiques provoqués par les déformations de produits macromoléculaires sont peu abondants. Seules quelques expériences, dont la plus célèbre est celle de Joule, semblent avoir été faites sur l'allongement des caoutchoucs [(1), (2)].

Les produits étudiés ici, déjà décrits dans une Note précédente (3) sont des succinofumarates de diéthylène glycol de poids moléculaire moyen en nombre de 2 000 ± 100, copolymérisés avec du styrolène. La réticulation est réglée en faisant varier la proportion diacide saturé-diacide insaturé. Dans la suite de l'exposé, m et s représentent respectivement les proportions moléculaires d'acide insaturé et de styrolène par rapport à la quantité totale d'acide.

Principe de la méthode et appareil de mesure. — Le microcalorimètre E. Calvet utilisé est du type classique à deux cellules (4) et fonctionne à 30°C. Les expériences ont été faites sur des éprouvettes de 5 ou 10 mm de diamètre et de 70 mm de longueur utile, dont la partie inférieure est collée au tube de verre de la cellule et la partie supérieure reliée à un tube de bakélite permettant d'exercer un couple de torsion constant à l'aide d'un système de poulies et de poids. Les déformations sont suivies sur une graduation, tandis que les dégagements de chaleur sont repérés par la déviation d'un galvanomètre et enregistrés en fonction du temps.

A cause de l'inertie thermique du microcalorimètre, certaines corrections ont dû être apportées aux courbes directement enregistrées.

La quantité de chaleur Q recueillie depuis le début de l'expérience est donnée par l'expression

$$Q = \frac{a}{v} S(o, t) + by + c\frac{dy}{dt},$$

S (o, t) est l'aire de la courbe enregistrée entre l'origine et l'instant t; y la déviation du galvanomètre; v la vitesse de déroulement de l'enregistreur; a, b, c des constantes de l'appareil garni de l'éprouvette.

La puissance calorifique q est alors

$$q = \frac{dQ}{dt} = ay + b\frac{dy}{dt} + c\frac{d^2y}{dt^2}.$$

La nature des phénomènes étudiés a conduit à comparer la quantité de chaleur dégagée à l'énergie mécanique fournie à l'éprouvette pendant le même temps.

Au moment de l'application de la contrainte, l'énergie mécanique apportée est égale au demi-produit de cette contrainte par la déformation instantanée supposée élastique. Par la suite, cette énergie mécanique est augmentée du produit de la contrainte par la déformation différée. Après un temps T, les poids sont brusquement enlevés, ce qui ôte à l'éprouvette une énergie égale au demi-produit de la contrainte par la diminution de déformation instantanée. Ultérieurement la déformation dite de recouvrance n'intervient plus dans l'expression de l'énergie mécanique qui reste constante.

Résultats expérimentaux. — Les expériences ont été menées dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, pour des énergies mécaniques comprises entre 0,3 et 0,001 J/cm³.

La figure 1 représente les variations de la puissance calorifique q avec le temps, pour des cas typiques, pendant le fluage (f) et la recouvrance (r) qui lui est consécutive.

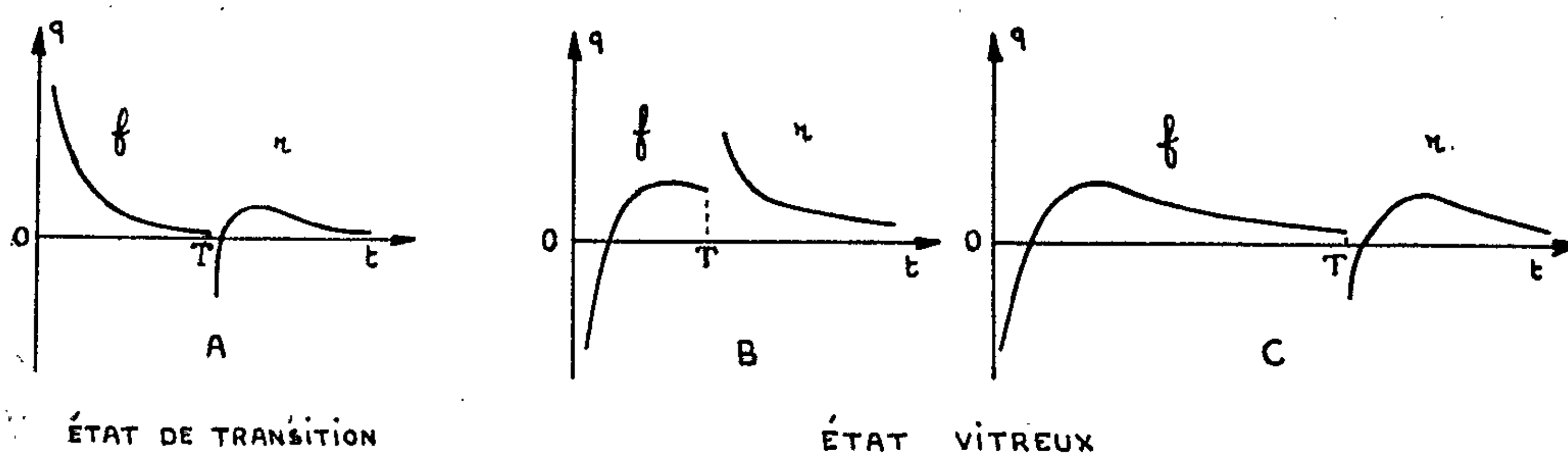


Fig. 1.

Le rapport de l'énergie thermique Q à l'énergie mécanique W est à peu près indépendant de la contrainte qui lui est appliquée. Il ne dépend que du temps et de la nature du produit. La figure 2 représente pour différents produits, les variations de ce rapport Q/W en fonction du temps, pour une durée d'application de la contrainte de 4 h; elle fournit en même temps un bilan énergétique de l'opération.

Si dans tous les cas, un lent dégagement de chaleur correspond au fluage et à la recouvrance, c'est à l'application et à la suppression de la charge que les phénomènes diffèrent. Ceux-ci peuvent être classés en deux catégories selon que le produit est dans la zone de transition ou à l'état vitreux (l'état caoutchoutique n'est pas accessible à 30°C pour ces polyesters).

État de transition. — L'application de la contrainte provoque un dégagement de chaleur, tandis que sa suppression entraîne une absorption suivie d'un dégagement de chaleur (*fig.* 1 A).

État vitreux. — Une absorption de chaleur apparaît lors de l'application de la charge (*fig.* 1 B et 1 C).

La libération de l'éprouvette entraîne, soit un dégagement de chaleur pour les temps T d'application de la contrainte les plus courts (*fig.* 1 B), soit une absorption suivie d'un dégagement de chaleur pour les grandes

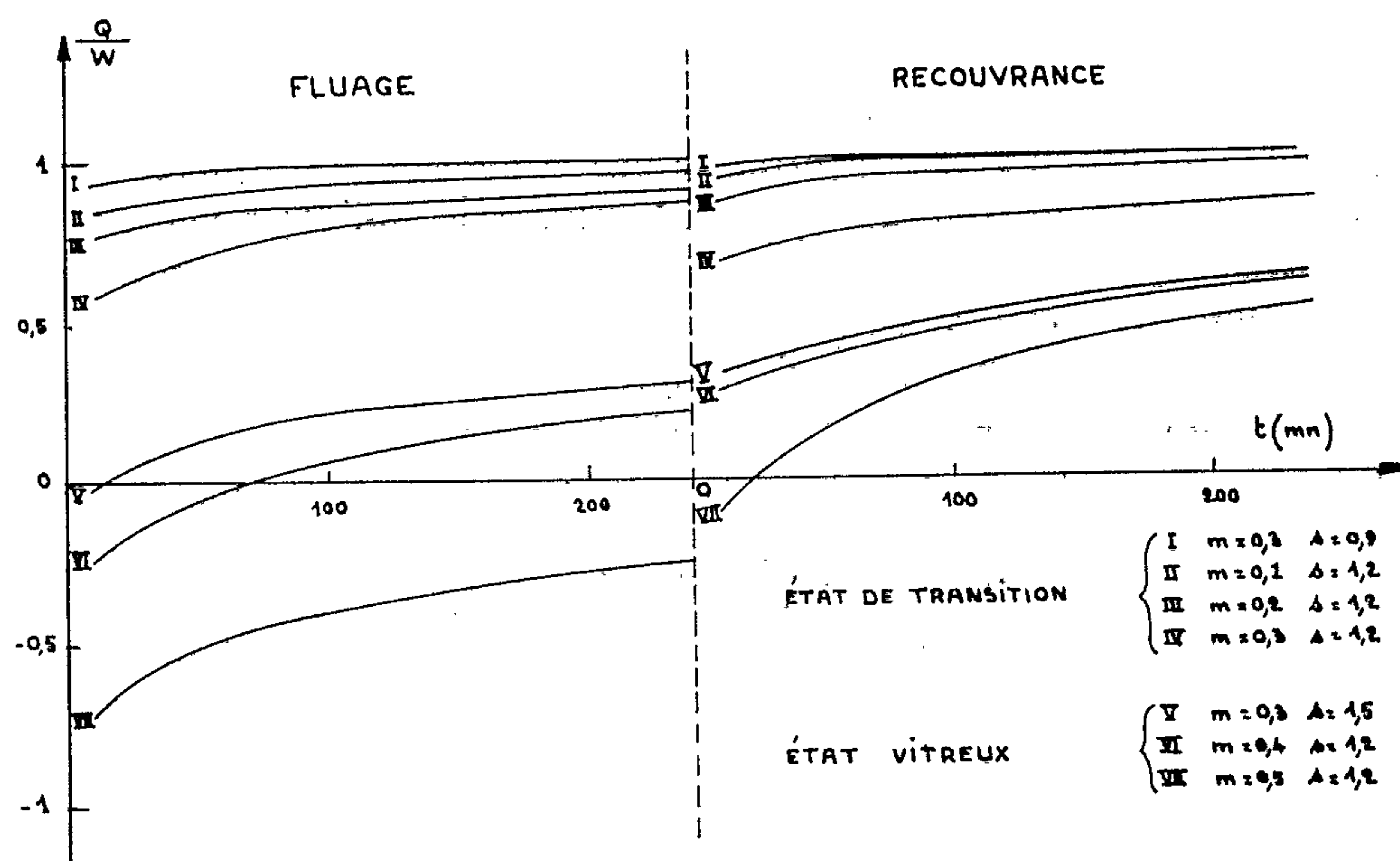


Fig. 2.

valeurs de T (*fig.* 1 C). La valeur de T correspondant à l'inversion du phénomène augmente avec la réticulation m et la teneur en styrolène s. De l'ordre de quelques minutes pour $m = 0{,}3$ et $s = 1{,}5$ ou $m = 0{,}4$ et $s = 1{,}2$, elle est de 1 jour pour $m = 0{,}5$ et $s = 1{,}2$. Pour ce dernier corps, la figure 3 indique comment varie en fonction de T, la quantité

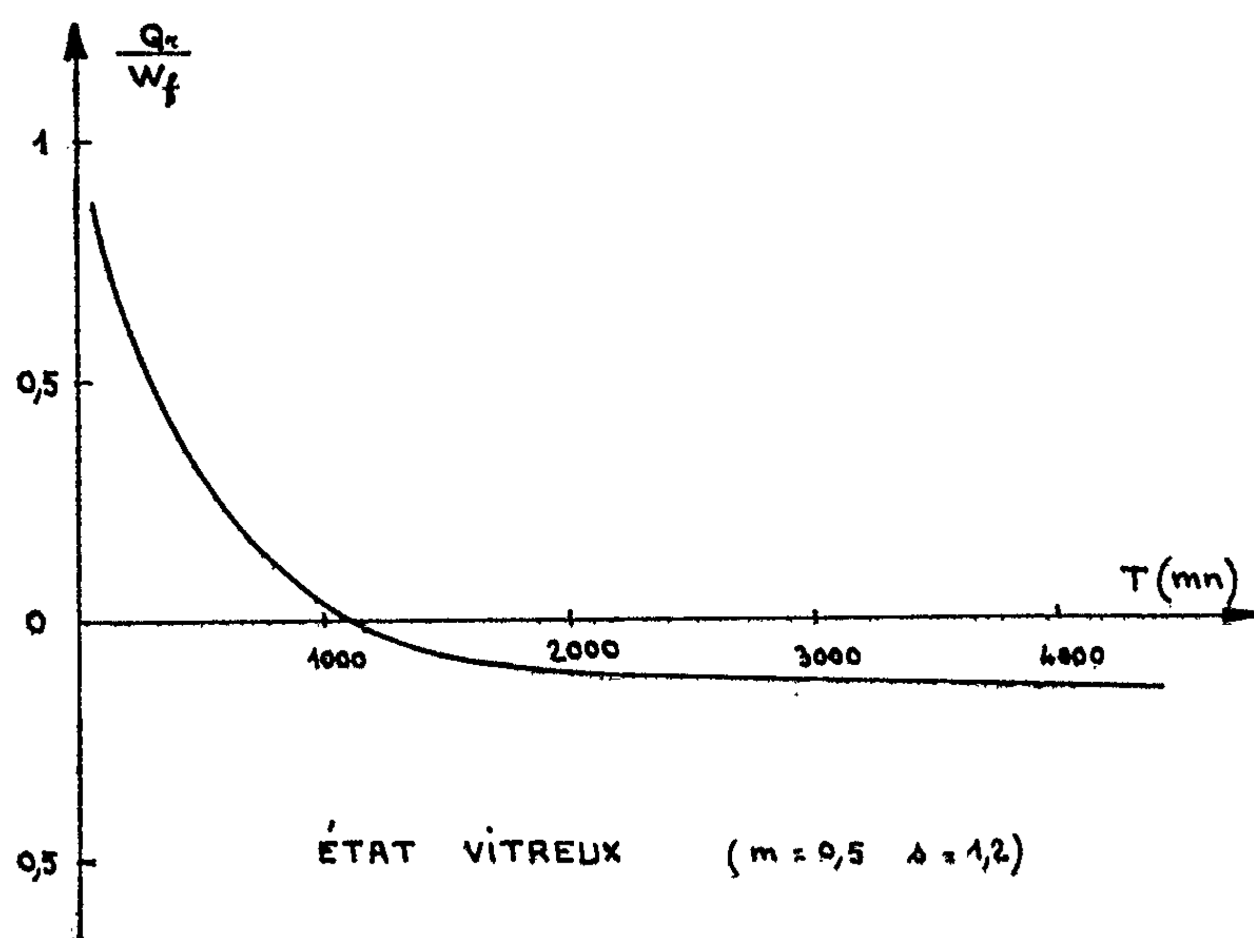


Fig. 3.

de chaleur Q_r dégagée pendant les dix premières minutes qui suivent la suppression de la charge, rapportée arbitrairement à l'énergie mécanique W_f fournie à l'éprouvette pendant les 10 mn qui suivent l'application de la charge. Cette courbe montre clairement que le rapport d'abord positif tend exponentiellement vers une limite négative.

Il est permis de penser que l'ordre à petite distance, qui est désorganisé par la déformation initiale a le temps de se recréer si la durée de l'application de la charge est suffisamment longue, l'effort étant alors principalement supporté par le réseau tridimensionnel. La libération de l'éprouvette désorganise à nouveau cet ordre, ce qui entraîne une nouvelle absorption de chaleur. Par contre, une libération, suivant de près la mise en charge, permet à la plupart des éléments qui n'ont pu encore se réorganiser de reprendre leur position initiale avec un dégagement de chaleur. Dans la zone de transition, le phénomène est analogue à celui d'un caoutchouc dont les déformations seraient freinées par des forces visqueuses; les seuils de potentiel à franchir deviennent faibles.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) DART, ANTHONY et GUTH, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 1942, p. 1340.
(2) L. R. G. TRELOAR, *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford, 1949.
(3) J. C. ROSSO et B. PERSOZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1649.
(4) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie. Applications physicochimiques et biologiques*, Masson et Cie, Paris, 1956.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, 29, avenue de la Division-Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Complexe nitrique du cérium tétravalent.* Note (*) de Mme **Dora Peschanski** et M. **Jean-Marc Fruchart**, présentée par M. Paul Pascal.

Le potentiel d'oxydoréduction du couple cérium trivalent-cérium tétravalent est plus faible en milieu nitrique qu'en milieu perchlorique (1). Ce fait suggère l'existence d'un ou plusieurs complexes nitriques du cérium. Or, en mesurant l'absorption lumineuse de solutions de cérium tétravalent dans des mélanges d'acide sulfurique et nitrique aqueux, nous avons remarqué que les spectres de ces solutions diffèrent de ceux obtenus dans l'acide sulfurique seul et que la différence augmente avec la proportion d'acide nitrique.

L'étude spectrophotométrique des solutions de cérium tétravalent en présence d'ions nitrates a confirmé l'hypothèse ci-dessus en mettant en évidence l'existence en solution de l'espèce $CeNO_3^{3+}$ en équilibre avec l'ion $Ce(H_2O)_x^{4+}$.

Les mesures ont été effectuées avec un spectrophotomètre UNICAM S. P. 500 à 23°C.

Les solutions mères de Ce^{IV} dans l'acide perchlorique ou l'acide nitrique ont été préparées suivant la méthode de Shérill (2).

L'acide nitrique R. P. employé était ozonisé jusqu'à obtention d'une solution ne présentant aucune absorption entre 360 et 450 mμ.

$NaNO_3$ et $HClO_4$ étaient des réactifs R. P.

Méthodes de dosage. — Les solutions de Ce^{IV} dans $HClO_4$ ou HNO_3 présentent une instabilité thermique; on observe une réduction du Ce^{IV} en Ce^{III}. Par contre, les complexes sulfatés du Ce^{IV} sont très stables à la température ambiante. Pour doser les solutions dans $HClO_4$ et HNO_3 nous bloquions la décomposition par un excès d'acide sulfurique.

D'autre part la détermination du Ce^{IV} par le sel de Mohr, méthode indiquée en milieu sulfurique s'est avérée délicate en présence de nitrates. Nous avons donc employé la méthode spectrophotométrique. Pour cela, la loi de Beer-Lambert a été vérifiée pour des solutions de Ce^{IV} dans l'acide sulfurique 1 N entre 360 et 450 mμ, les concentrations de Ce^{IV} variant entre 3.10^{-4} et $6,50.10^{-3}$ N (colonne 1 du tableau).

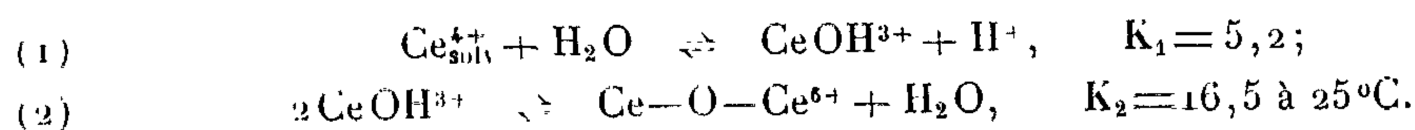
λ(mμ).	I.	II.	III.	λ(mμ).	I.	II.	III.
395...	1160 ± 11	1192 ± 12	-	425...	358 ± 4	379 ± 5	-
400...	975 ± 5	1008 ± 10	903 ± 21	430...	288 ± 2,5	305 ± 3,5	311 ± 9
405...	801 ± 5	832 ± 6	768 ± 14	435...	230 ± 2,5	243 ± 2	-
410...	662 ± 6	690 ± 8	633 ± 18	440...	186 ± 1	199 ± 2	215 ± 6
415...	541 ± 4	565 ± 5	-	445...	146,5 ± 1	158 ± 1	-
420...	444 ± 4	464 ± 5	452 ± 12	450...	115,2 ± 1,2	125 ± 1,4	-

Colonne I : Coefficients d'extinction du Ce^{IV} dans H_2SO_4 1 N.
» II : » » » dans H_2SO_4 1 N + HNO_3 0,72 N.
» III : » » » du complexe $CeNO_3^{3+}$.

En ajoutant de l'acide perchlorique aux solutions précédentes jusqu'à une acidité totale 3,4 N, nous avons retrouvé les valeurs de la colonne I. Ceci semble indiquer l'absence de formes acides des complexes sulfatés du Ce^{IV} dans ce domaine d'acidité.

Enfin, nous avons constaté la validité de la loi de Beer-Lambert dans des solutions contenant H_2SO_4 et HNO_3. Les coefficients d'extinction de la colonne II correspondent à des solutions contenant H_2SO_4 1 N et HNO_3 0,72 N, les concentrations en cérium tétravalent variant de $0{,}309.10^{-3}$ à $6{,}03.10^{-3}$ N.

Recherche du complexe nitrique du cérium tétravalent en milieu acide. — L'ion $Ce(H_2O)_x^{4+}$ est un acide fort. Par ailleurs, on a mis en évidence l'existence d'un dimère dans des solutions perchloriques de Ce^{IV} par des méthodes physicochimiques variées. Par spectrophotométrie, Hardwick et Robertson (³) ont déterminé les constantes des équilibres suivants :

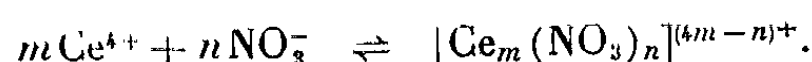


(1) $$Ce^{4+}_{solv} + H_2O \rightleftharpoons CeOH^{3+} + H^+, \qquad K_1 = 5{,}2;$$

(2) $$2\,CeOH^{3+} \rightleftharpoons Ce{-}O{-}Ce^{6+} + H_2O, \qquad K_2 = 16{,}5 \text{ à } 25\,^{\circ}C.$$

Ces équilibres ne dépendent pas de la force ionique μ dans le domaine $1{,}1 \leq \mu \leq 4$. Nous avons donc étudié le système Ce^{IV}-NO_3^- en maintenant une acidité élevée et constante avec $HClO_4$ 3,56 N. Nous avons fait varier la concentration du Ce^{IV} entre 2.10^{-3} et $1{,}72.10^{-2}$ N et celle de l'ion NO_3^- entre $0{,}43.10^{-2}$ et 3,56 N et mesuré l'absorption de ces solutions entre 400 et 450 mµ.

Nous pouvons écrire que le Ce^{IV} est complexé par les ions NO_3^- suivant l'équilibre

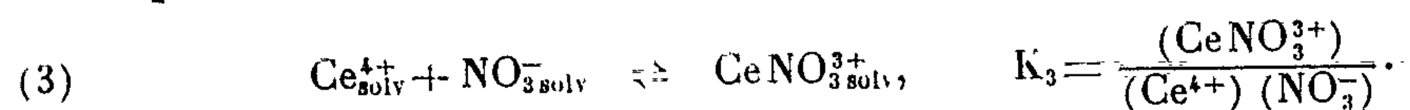


$$m\,Ce^{4+} + n\,NO_3^- \rightleftharpoons [Ce_m(NO_3)_n]^{(4m-n)+}.$$

Les solutions de Ce^{IV} en milieu H_2SO_4—HNO_3 suivent la loi de Beer, donc m est égal à 1.

Nous avons cherché la valeur de n en comparant à plusieurs longueurs d'onde d'une part les absorptions de solutions constituées par des proportions variables de solutions équimoléculaires de nitrate de sodium et de Ce^{IV} $2{,}15.10^{-2}$ N dans $HClO_4$ 3,56 N et d'autre part les absorptions du Ce^{IV} dans $HClO_4$ 3,56 N. Nous avons trouvé un écart maximal pour un rapport $|Ce^{IV}|/|NO_3^-| = 1$.

L'équilibre s'écrit donc



(3) $$Ce^{4+}_{solv} + NO^-_{3\,solv} \rightleftharpoons CeNO^{3+}_{3\,solv}, \qquad K_3 = \frac{(CeNO_3^{3+})}{(Ce^{4+})\,(NO_3^-)}.$$

Dans un milieu de force ionique constante et à acidité constante, nous pouvons écrire

$$K'_3 = \frac{(CeNO_3^{3+})}{(Ce^{IV})\,(NO_3^-)},$$

où $(Ce^{IV}) = C_0$ représente le cérium non complexé par les ions nitrates, c'est-à-dire Ce^{4+}, $CeOH^{3+}$ et $Ce-O-Ce^{6+}$ en équilibre et K'_3 la constante apparente de l'équilibre (3).

La densité optique d'une solution de cérium tétravalent dans un mélange $HClO_4$-HNO_3 est $\Delta = \varepsilon_0 C_0 + \varepsilon_1 |CeNO_3^{3+}|$, où ε_0 est le coefficient d'extinction du Ce^{IV} dans $HClO_4$ seul et ε_1 celui du complexe. Par conséquent,

$$\frac{\Delta}{C_T} = \bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 - \frac{1}{K'_3} \frac{(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0)}{(HNO_3^-)},$$

où C_T est la concentration totale du Ce^{IV} et (NO_3^-) l'activité des ions nitrates.

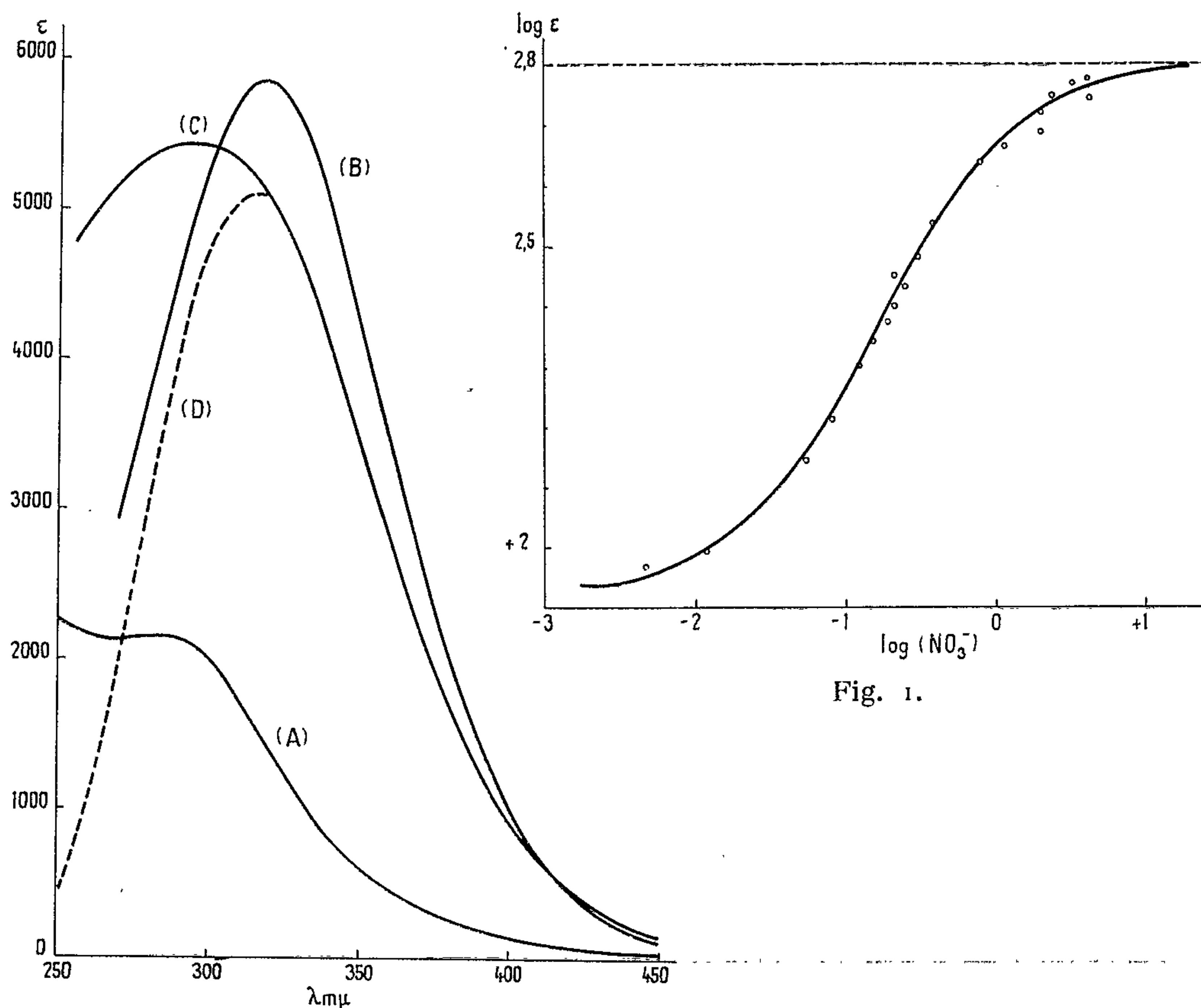


Fig. 1.

Fig. 2.

L'activité des ions nitrates a été calculée à partir de la constante de dissociation de l'acide nitrique (4) :

$$K_4 = \frac{(H^+)(NO_3^-)}{(HNO_3)} = 15,4.$$

Nous avons adopté pour $\gamma_{\pm NO_3^-}$ et γ_{HNO_3} les coefficients d'activité trouvés dans HNO_3 3,56 N qui sont égaux respectivement à

$$\gamma_{\pm H^+} = \gamma_{\pm NO_3^-} = 1,335; \qquad \gamma_{HNO_3} = 2,94$$

et tenu compte de la différence du coefficient moyen d'activité du proton dans $HClO_4$ 3,56 N (2,27) et HNO_3 (1,335) en appliquant la relation linéaire suivante :

$$\log \gamma_{\pm H^+ \binom{HClO_4}{HNO_3}} = \alpha \log \gamma_{\pm H^+ (HNO_3)} + (1 - \alpha) \log \gamma_{\pm H^+ (HClO_4)}.$$

où α représente la proportion d'acide nitrique.

En traçant la fonction $\bar{\varepsilon} = f[(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0)/(NO_3^-)]$ pour des concentrations en nitrates variant de 0,200 à 3,56 N et $C_T \neq 2.10^{-3}$ N; on trouve des droites parallèles pour les six longueurs d'onde choisies. Les équations de ces droites ont été calculées par la méthode des moindres carrés.

On obtient

$$\frac{1}{K'_3} = 0,47 \pm 0,03, \qquad K'_3 = 2,13 \pm 0,12 \qquad \text{pour} \quad \mu \simeq 3,50.$$

Les coefficients d'extinction ε_4 du complexe sont reportés dans la colonne III du tableau.

A l'aide des équilibres (1), (2), (3) et (4) et des coefficients d'extinction des espèces Ce^{4+}, $CeOH^{3+}$, $Ce{-}O{-}Ce^{6+}$, et $CeNO_3^{3+}$, nous avons calculé la densité optique de solutions de Ce^{IV} en présence de nitrates :

$$\Delta_{cal} = \varepsilon_{Ce^{4+}} |Ce^{4+}| + \varepsilon_{CeOH^{3+}} |CeOH^{3+}| + \varepsilon_{Ce-O-Ce^{6+}} |Ce{-}O{-}Ce^{6+}| + \varepsilon_{CeNO_3^{3+}} |CeNO_3^{3+}|.$$

La courbe de la figure 1 représente, pour $\lambda = 410$ mμ, les valeurs calculées de $\log \bar{\varepsilon}$ en fonction de $\log(NO_3^-)$; les points correspondent aux $\log \varepsilon$ expérimentaux.

L'écart entre les densités optiques observées et calculées est compris dans la marge des erreurs expérimentales.

La figure 2 représente les spectres du cérium tétravalent dans l'acide perchlorique 3,56 N (A), l'acide sulfurique 3,4 N (B), le spectre du complexe $CeNO_3^{3+}$ (C) et son analyse gaussienne (D) [5].

En admettant que la structure électronique du Ce^{IV} est celle du xénon : la forme diffuse de la bande, la valeur de la probabilité de transition $P \simeq 0,2$ pour le complexe nitrique et le fait que la fréquence du maximum dépende peu du complexant indiqueraient que ce spectre est dû à un transfert de charges.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) NOYES et GARNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1265.
(2) SHERRILL, KING et SPOONER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 170.
(3) HARDWICK et ROBERTSON, *Can. J. Chem.*, 29, 1951, p. 828.
(4) DAVIS et DE BRUIN, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 1069.
(5) JORGENSEN, *Absorption spectra and chemical bonding in complexes*, Pergamon Press, 1962.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des nouvelles phases ternaires dans le système tungstène-vanadium-oxygène.* Note (*) de M. **William Freundlich**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système W-V-O dans le domaine de composition WV_2O_{8-x} ($o < x \leqq 2$), par thermolyse ou réduction avec le tungstène d'un mélange équimoléculaire de deux oxydes WO_3 et V_2O_5, a mis en évidence deux phases ternaires nouvelles : I-quadratique ($x \simeq 0,5$), II-monoclinique ($0,9 < x \leqq 1,1$). Certaines de leurs propriétés font supposer qu'il s'agit de composés du type « bronzes de tungstène ».

Dans le système A-V-O (où A est un élément de transition hexavalent), on a signalé l'existence d'une phase de composition AV_2O_8. Pour l'uranium [1] et le molybdène [2], ce composé est facilement obtenu, en chauffant à 650° sous courant d'oxygène un mélange équimoléculaire des deux oxydes AO_3 et V_2O_5.

Notre étude concerne le système tungstène-vanadium-oxygène. Quel que soit le mode opératoire, le composé WV_2O_8 n'a pu être préparé; la composition stœchiométrique donne toujours un mélange de deux oxydes WO_3 et V_2O_5. Par contre, une dégradation, soit par thermolyse sous vide, soit en réduisant par le tungstène métal, conduit à la formation d'au moins deux phases ternaires, comprises dans le domaine de composition WV_2O_{8-x} ($o < x \leqq 1,1$).

Précisons les deux modes de dégradation :

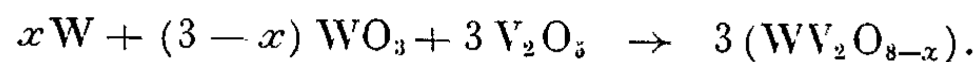
— opérant sous vide continu en creuset de platine, la réaction de thermolyse s'écrit :



$$WO_3 + V_2O_5 \rightarrow WV_2O_{8-x} + x/2\, O_2.$$

Les isothermes établies entre 500 et 900° permettent de varier la valeur de x;

— opérant en tube de silice scellé sous vide élevé, on a



$$xW + (3-x)\, WO_3 + 3\, V_2O_5 \rightarrow 3\,(WV_2O_{8-x}).$$

La réaction est totale dès 650° en 24 h. Ce mode de préparation est plus souple. Il permet de faire varier x d'une manière indépendante de la température de traitement, en choisissant des quantités calculées d'oxydes et de métal. D'autre part, on évite la sublimation des produits, notable dès 900° lors de la thermolyse sous vide.

Les domaines d'existence des phases sont déterminés par analyse radiocristallographique, en utilisant une chambre de grand rayon avec monochromateur.

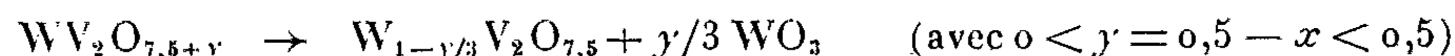
On identifie ainsi (*voir* schéma) :

— *une phase quadratique* (I), homogène pour $x \simeq 0{,}5$, stable au-dessous de 800°. Au-dessus de cette température, on observe en tube scellé une décomposition, avec prédominance de la phase II décrite ci-dessous. Il convient de noter que la phase I se trouve stabilisée si l'on opère en creuset d'alumine ou par addition d'une très faible quantité de cet oxyde;

— *une phase monoclinique* (II), homogène pour $0{,}90 < x \leqq 1{,}1$, stable jusqu'à fusion vers 1000° environ.

Pour les valeurs intermédiaires de x, on distingue trois domaines :

— $0 < x < 0{,}5$: la phase I (ou II suivant la température) coexiste avec WO_3. L'existence de ce domaine biphasé ne peut s'interpréter que par la réaction suivante :



$$WV_2O_{7,5+y} \rightarrow W_{1-y/3}V_2O_{7,5} + y/3\,WO_3 \qquad (\text{avec } 0 < y = 0{,}5 - x < 0{,}5)$$

Ceci implique l'existence de la phase quadratique avec un défaut de tungstène jusqu'à une certaine valeur limite $y = 0{,}5$. Pour cette dernière valeur, la phase I est complètement détruite et l'on obtient bien les deux oxydes WO_3 et V_2O_5.

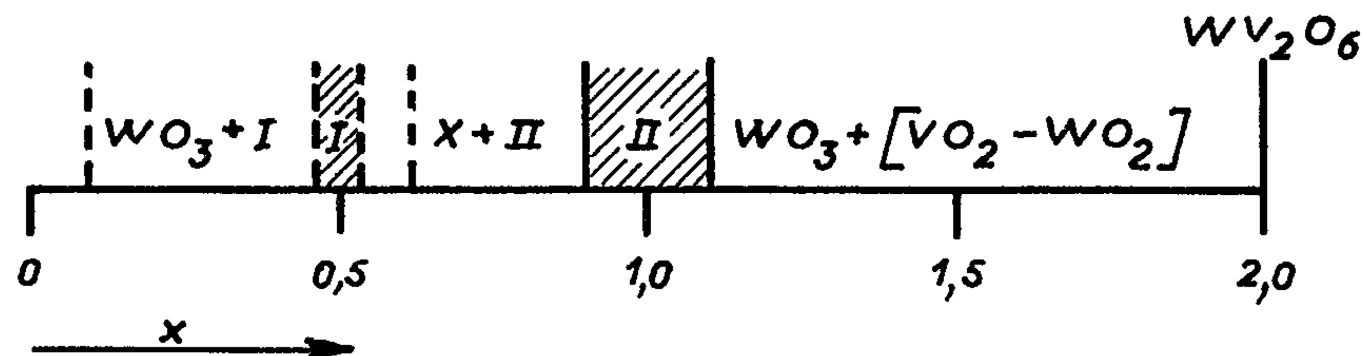
— $0{,}5 < x < 0{,}90$: ce domaine est complexe; jusqu'à $x \simeq 0{,}6$ et au-dessous de 800°, la phase I coexiste avec la phase II. Au-dessus de 800° — ou pour les autres valeurs de x — apparaît, à côté de la phase II, une autre phase non identifiée, que nous n'avons pu jusqu'à présent obtenir pure.

— $x > 1{,}1$: la phase II se décompose, en donnant l'oxyde WO_3 et une phase de structure rutile, identifiée comme solution solide (WO_2-VO_2) et homogène pour $x = 2$. En effet, la limite correspond bien à



$$2\,W + WO_3 + 3\,V_2O_5 \rightarrow 3\,(WO_2, 2\,VO_2).$$

L'ensemble de ces résultats implique que la dégradation à partir de $x = 0$ jusqu'à $x = 2$ porte d'abord sur le vanadium $+5$ (qui est amené au degré $+4$), puis sur le tungstène $+6$ (amené à son tour au degré $+4$). La destruction rapide de la phase II au profit d'une solution solide entre les oxydes WO_2 et VO_2 en est la conséquence.



Des monocristaux des phases I et II ont pu être préparés. Ils se présentent sous forme d'aiguilles d'aspect métallique.

L'étude des diagrammes de cristal tournant et de cristal oscillant à l'aide des goniomètres de Weissenberg et de précession de Buerger a donné les caractéristiques suivantes :

Phases.	Système.	Paramètres.	Groupe d'espace.
I	Quadratique	$a = 19{,}50$ Å $c = 3{,}70$ Å	$I\,4/mmm$ D_{4h}^{17}
II	Monoclinique	$a = 12{,}20$ Å $b = 3{,}72$ Å $c = 3{,}95$ Å $\beta \simeq 90°$	$C\,2/m$ C_{2h}^{3}

Certaines des propriétés (couleur intense, éclat métallique, résistance à l'attaque chimique, sublimation, etc.) nous font penser qu'il s'agit de composés ternaires du type « bronzes de tungstène ». Le degré d'oxydation élevé des deux métaux de constitution leur attribue un intérêt nouveau tout particulier.

L'étude structurale approfondie et l'étude des propriétés électriques, actuellement en cours, apporteront des renseignements nouveaux dans ce domaine.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(2) Bobo, *Rev. Chim. Min.*, 1, 1964, p. 3.

(1) Magneli et Blomberg, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 581.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude dilatométrique isotherme de la réaction entre l'uranium et le graphite pulvérulents.* Note (*) de MM. **Pierre Grégoire**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Georges Chaudron.

La dilatométrie isotherme confirme l'existence des deux stades, isotrope et anisotrope, des variations de dimensions accompagnant la réaction U + C → UC dans le mélange des poudres et montre que le second stade apparaît lorsque la réaction atteint un développement suffisant. L'analyse mathématique des résultats amène à décrire ceux-ci par deux relations simples permettant de déterminer les énergies d'activation des phénomènes.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons mis en évidence, par dilatométrie sous vide, les variations anisotropes de dimension accompagnant la réaction U + C → UC, au sein d'une éprouvette constituée par le mélange équiatomique de poudres d'uranium et de graphite, préalablement aggloméré à froid par compression. L'anisotropie se manifeste par une contraction des dimensions perpendiculaires à la direction de compression des poudres (dimension ⊥) et une importante expansion suivant cette direction (dimension ‖); elle apparaît nettement dans l'intervalle 710-900° au cours d'un chauffage à vitesse constante (100°/h).

Par contre, dans l'intervalle 500-710°, la même expérience mettait en évidence une diminution d'ensemble des coefficients de dilatation des trois dimensions, interprétée comme un retrait isotrope dû à la réaction, se superposant à l'expansion purement thermique de l'échantillon. Les analyses thermique différentielle (A. T. D.), chimique et radiocristallographique montrent en effet, que, dans cet intervalle de température, la réaction U + C → UC a déjà commencé. Nous avions d'abord supposé que la réaction pouvait se développer selon deux mécanismes correspondant à deux domaines de température différents.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons donc entrepris l'étude isotherme, objet de la présente Note. Nous avons enregistré, par dilatométrie sous vide ($p < 10^{-5}$ torr), à des températures s'échelonnant entre 550 et 970°, les variations isothermes des dimensions ⊥ d'une part et de la dimension ‖ d'autre part des agglomérés du mélange de poudre d'uranium et de graphite. Examinons d'abord les variations isothermes de la dimension ‖ (*fig.* 1), pour laquelle la dilatométrie montre un changement de sens du phénomène. A toute température, nous observons une contraction (arcs *ab*), suivie d'une expansion importante (arcs *bc*). Par contre, la dimension ⊥, dans les mêmes conditions expérimentales, accuse un retrait continu et monotone. A toute température les trois dimensions des échantillons subissent donc un retrait isotrope (arcs *ab*) suivi, *dans l'échelle du temps*, par un phénomène anisotrope. Ainsi isotropie et anisotropie ne semblent pas appartenir en propre à des intervalles de températures. Elles constituent plutôt deux stades successifs de la réaction.

Les isothermes montrent que l'élévation de température augmente la vitesse de la réaction : en particulier, la durée de l'arc *ab* diminue rapidement.

Une analyse mathématique des courbes précise cette influence. Nous cherchons :

1° à décrire la variation relative x de chaque dimension en fonction du temps t par une loi simple, valable à toute température;

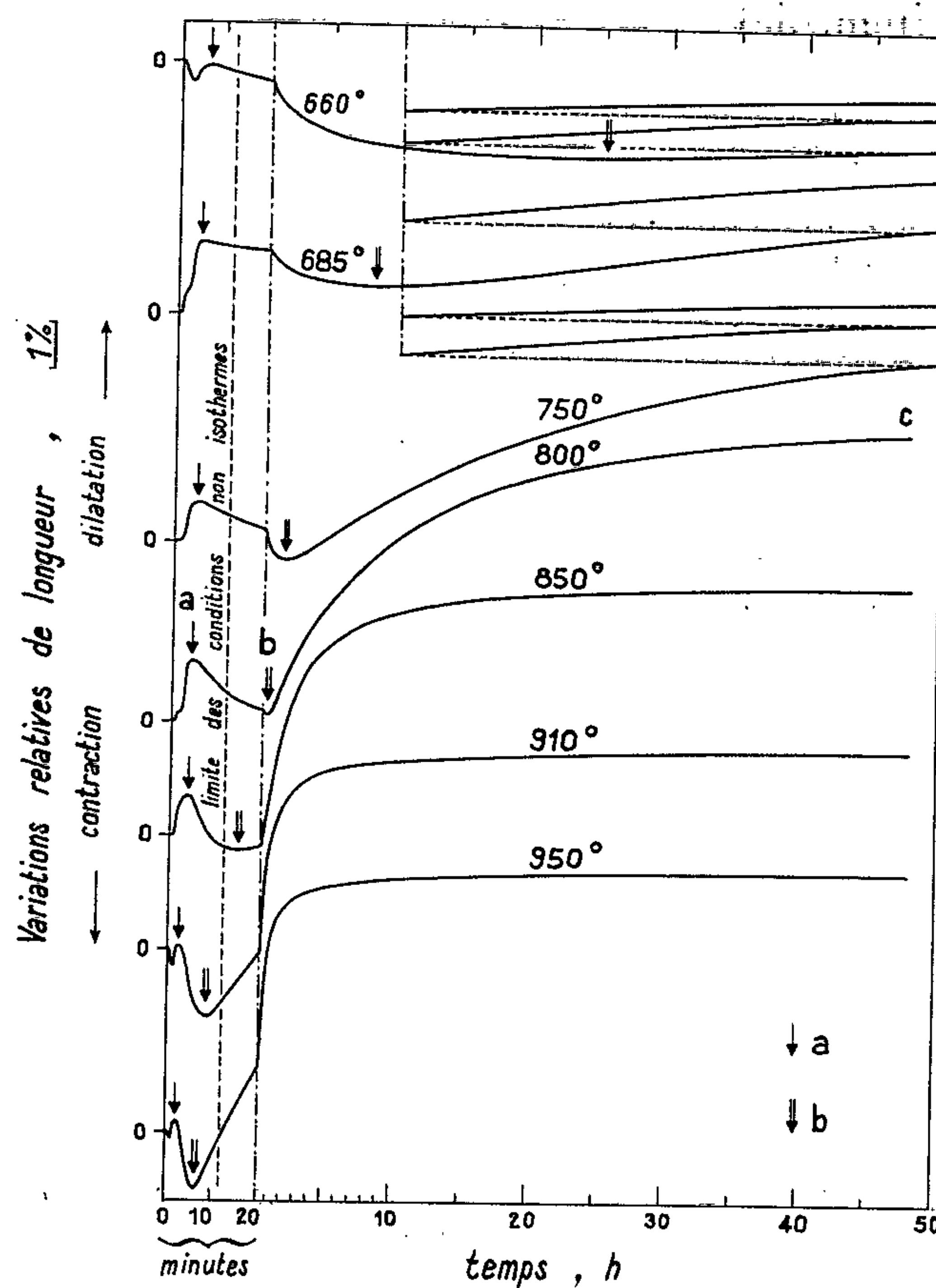


Fig. 1. — Variations isothermes de la dimension ‖ des agglomérés uranium-graphite. (L'échelle du temps est × 10 entre 0 et 20 mn.)

2° à tirer de cette loi, un coefficient fonction uniquement de la température.

Dans le stade isotrope, le retrait de chaque dimension obéit à la même loi parabolique

(1) $$t = \alpha x + \beta x^2.$$

Dans le stade anisotrope, le retrait des dimensions ⊥ et l'expansion de la dimension ‖ suivent la même loi hyperbolique

(2) $$x = \frac{t}{\gamma + \delta t}.$$

Pour le vérifier il suffit d'écrire (1) et (2) sous la forme

$$(1') \qquad \frac{t}{x} = \alpha + \beta x$$

$$(2') \qquad \frac{t}{x} = \gamma + \delta t$$

et de vérifier graphiquement que t/x est une fonction linéaire de x pendant l'isotropie et de t pendant l'anisotropie. La détermination des coefficients α, β, γ et δ est immédiate.

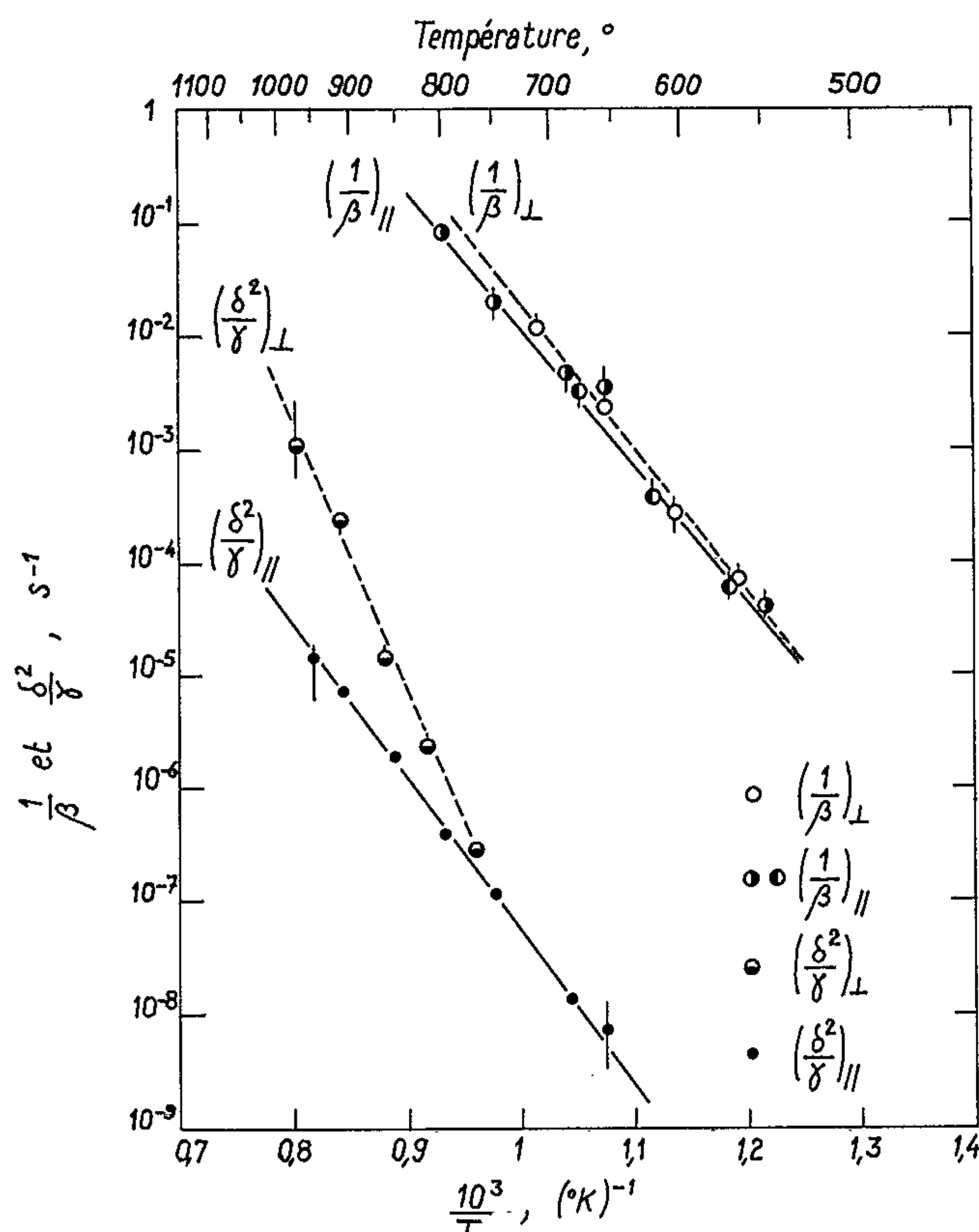


Fig. 2. — Variations de $1/\beta$ et δ^2/γ avec la température.

Le calcul montre que les quantités $1/\beta$ et δ^2/γ, ou leurs fonctions, sont indépendantes de la position de l'origine sur la courbe et sont, par conséquent, *uniquement fonction de la température.*

Un raisonnement, déjà exposé sous formes différentes [(2), (3)], permet de prévoir l'expression de cette fonction. Nous considérons qu'à l'intérieur de chaque stade, l'avancement de la réaction entraîne des variations proportionnelles de chacune des dimensions et que ces variations sont contrôlées par un phénomène particulier (diffusion par exemple). Si τ est la durée nécessaire à l'accomplissement du processus élémentaire (comme le passage d'un atome de carbone d'une position à l'autre dans le réseau du monocarbure, pendant sa diffusion), le retrait ou l'expansion seront

fonction de t/τ, exprimant ainsi que l'éprouvette se trouve dans le même état, quelle que soit la température de l'essai, lorsque le même nombre d'intervalles de temps τ est intervenu. Les équations (1) et (2) deviennent

$$\frac{t}{\tau} = \alpha' x + \beta' x^2, \tag{3}$$

$$x = \frac{\frac{t}{\tau}}{\gamma' + \delta' \frac{t}{\tau}}, \tag{4}$$

où α', β', γ' et δ' sont indépendants de la température. Or τ est proportionnel à exp (Q/RT), où Q est l'énergie d'activation du phénomène responsable. L'identification de (1) et (3) puis (2) et (4) conduit aux relations cherchées :

$$\frac{1}{\beta} = \left(\frac{1}{\beta}\right)_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

$$\frac{\delta^2}{\gamma} = \left(\frac{\delta^2}{\gamma}\right)_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

où $(1/\beta)_0$ et $(\delta^2/\gamma)_0$ sont des coefficients indépendants de la température. L'expérience vérifie ces relations (*fig.* 2). Cette figure apporte deux conclusions qualitatives :

a. la bonne coïncidence des droites décrivant $(1/\beta)_\perp$ et $(1/\beta)_\parallel$ confirme le stade isotrope de la réaction;

b. le stade anisotrope, caractérisé par le sens différent des variations des dimensions $\perp$ et $\parallel$, est bien confirmé par les pentes très différentes des droites relatives à $(\delta^2/\gamma)_\perp$ et $(\delta^2/\gamma)_\parallel$.

La pente de chacun des segments de droite (*fig.* 2) permet de déterminer l'énergie d'activation du phénomène contrôlant la variation de la dimension correspondante.

TABLEAU I.

Energies d'activation déduites des cinétiques de retrait ou d'expansion isothermes.

Stade.	Dimension.	Energie d'activation, (cal/mole).
Isotrope (*i*)............	$\parallel$ (retrait)	$Q_{i\parallel} = 55\,000 \pm 2\,000$
	$\perp$ (retrait)	$Q_{i\perp} = 59\,000 \pm 3\,000$
Anisotrope (*a*).........	$\parallel$ (expansion)	$Q_{a\parallel} = 63\,000 \pm 1\,000$
	$\perp$ (retrait)	$Q_{a\perp} = 109\,000 \pm 5\,000$

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) P. GRÉGOIRE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 125.

(2) G. CIZERON et P. LACOMBE, *Rev. Métallurgie*, 52, 1955, p. 771.

(3) Mme MONDANGE-DUFY, *Thèse*, Paris, 1958.

(*Centre de Recherches de Physique et de Physique des Métaux de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cinétique de la réaction de déshydratation du phosphate bicalcique* $CaHPO_4$, $2H_2O$; *influences promotrices.* Note (*) de M. **Pierre Dugleux**, Mlle **Armelle de Sallier Dupin** et M. **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le phosphate monocalcique et l'acide phosphorique sont des promoteurs de la déshydratation du phosphate bicalcique en présence de vapeur d'eau. Ils peuvent artificiellement conduire à un amorçage de la réaction analogue à celui que produit un chauffage du phosphate à basse température en présence ou non de vapeur d'eau.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la déshydratation du phosphate bicalcique, en la seule présence de vapeur d'eau, s'effectue, quelle que soit l'origine du produit, en une étape unique suivant une réaction autocatalysée dont certaines constantes cinétiques ont été déterminées.

Cette étude a mis également en évidence l'influence des impuretés qui subsistent à la surface des microcristaux si le phosphate est insuffisamment lavé, tout particulièrement lorsqu'il résulte de la précipitation d'une solution de phosphate monocalcique par addition de solvants organiques [2]. Notre but est d'étudier systématiquement l'influence de ces impuretés (phosphate monocalcique et acide phosphorique) sur la réaction de déshydratation de $CaHPO_4$, $2H_2O$ et de montrer ensuite qu'un effet analogue peut être obtenu dans des conditions entièrement différentes.

Plusieurs fractions (1 g chacune) provenant d'une même souche de phosphate bicalcique « Codex » (double décomposition entre $CaCl_2$ et Na_2HPO_4) sont traitées en les immergeant pendant 1 mn dans 50 cm^3 de différentes solutions de H_3PO_4 ou $Ca(H_2PO_4)_2$. Après essorage léger sur verre fritté et séchage sous vide en présence de P_2O_5 pendant 15 h environ, une charge toujours égale à 200 mg est soumise à l'analyse thermogravimétrique sous pression de vapeur d'eau $p = 95$ mm et à température $\theta = 64°C$, constantes; certains des enregistrements $\Delta P = f(t)$ obtenus sont représentés sur la figure 1.

La première ligne du tableau I rappelle pour l'hydrate *pur*, en l'absence de tout traitement, les résultats déduits de la courbe n° 11; après une période d'induction $\tau = 1$ h 42 mn, la vitesse de réaction croît et passe par un maximum $V_m = 10{,}7$ mg/h, atteint au bout du temps $\tau_{V_m} = 3$h 54 mn.

Les expériences 19, 20 et 21 (tableau I et *fig.* 1), mettent en évidence les variations de τ, τ_{V_m} et V_m sous l'influence d'un traitement préalable du produit par des solutions aqueuses de H_3PO_4 de concentrations respectivement égales à 1,5, 0,15 et 0,015 g/l. L'acide phosphorique, ou le corps auquel il peut donner naissance, est donc capable de modifier grandement les paramètres qui caractérisent la déshydratation du phosphate

bicalcique et ceci pour des concentrations pondérales très faibles, de l'ordre de 10^{-3} pour l'expérience 19. Des trois grandeurs τ, τ_{V_m} et V_m c'est la période d'induction τ qui est de beaucoup la plus sensible puisqu'elle passe de 1 h 42 mn à 1 h 8 mn lorsque l'hydrate pur est traité par une solution de H_3PO_4 qui ne contient que 15 mg/l d'acide pur; elle s'annule rapidement pour des concentrations supérieures.

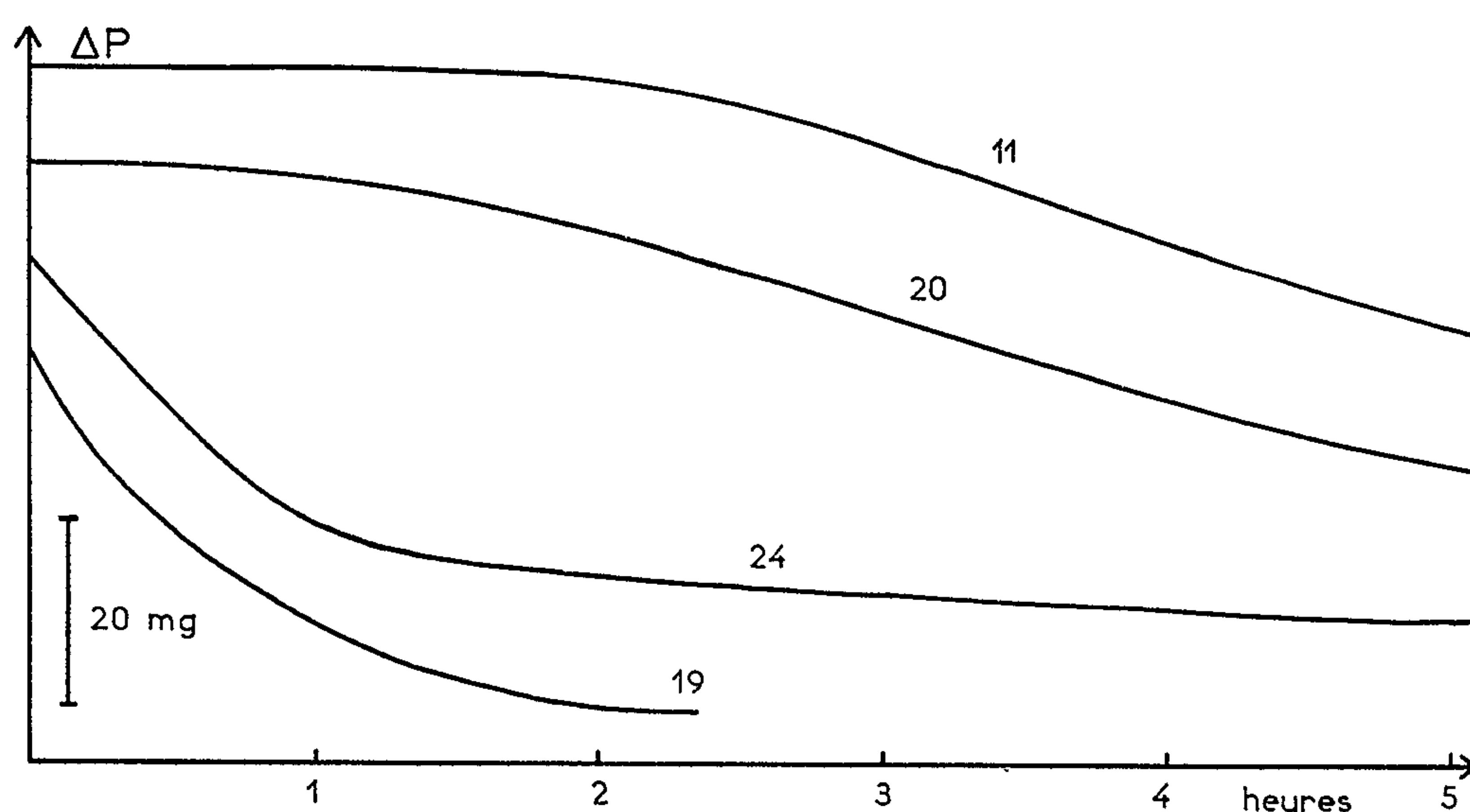


TABLEAU I.

N°	p (mmHg).	θ (°C).	τ.	τ_{V_m}.	V_m (mg/h).	Traitement.
			Préparation « Codex ».			
11.......	95	63	1 h 42 mn	3 h 54 mn	10,7	Bien lavé non traité
19.......	95	62	0	0	52,5	Solution A pure
20.......	95	65	33 mn	3 h	9,35	Eau + 10 % A
21.......	95	65	1 h 08 mn	–	10,0	Eau + 1 % A
23.......	95	63	0	0	35,0	Acétone + 50 % A
22.......	95	65	1 h 34 mn	4 h 07 mn	9,4	Eau + 10 % A et lavé
24.......	96	61	0	0	32,6	Solution B pure
25.......	95	65	46 mn	2 h 46 mn	10,5	Eau + 10 % B
38.......	96	63	10 mn	40 mn	26,8	Chauffé à 96°C
45.......	95	65	1 h 41 mn	3 h 24 mn	21,1	Chauffé à 96°C et lavé
			Préparation « Solvant » (²).			
14.......	95	62	48 mn	2 h 36 mn	18,3	Soigneusement lavé
15.......	95	63	0	53 mn	23,4	Lavé à l'acétone
16.......	95	63	0	0	70	Non lavé
18.......	96	63	0	0	24	Non lavé, très essoré
17.......	96	63	20 mn	1 h 20 mn	20,3	Lavé rapidement

Solution A : solution aqueuse de H_3PO_4 à 1,5 g/l.
Solution B : solution aqueuse de $Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$ à 3,3 g/l.

Cette action de H_3PO_4 est superficielle; en effet (exp. 22), si le produit est soumis, après traitement, à un lavage à l'eau froide, il se comporte de façon pratiquement identique à celle de l'hydrate initial (exp. 11).

L'influence du phosphate monocalcique ressemble en tous points à celle que nous venons d'observer; les expériences 24 et 25 (tableau I, *fig.* 1) ont été réalisées après traitement par des solutions de $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$ de concentrations respectivement égales à 3,3 et 0,33 g/l.

Les particularités (expériences 14, 15, 16 — réalisées à partir d'une même souche initiale — et 17, 18) manifestées par certains échantillons de phosphate bicalcique préparés par addition d'acétone à une solution de phosphate monocalcique trouvent ainsi une explication tout en confirmant les résultats de l'étude précédente. Un lavage insuffisant a pour conséquence de laisser à la surface des cristaux une pellicule d'impuretés qui, selon son importance, se manifeste d'abord par un abaissement de la période d'induction et ensuite par un accroissement de la vitesse maximale de réaction. Ces impuretés sont le phosphate monocalcique qui n'a pas entièrement réagi au cours de la préparation et l'acide phosphorique formé.

Le solvant organique n'a pas d'influence, trois expériences le prouvent : l'essai 23 montre que l'addition d'acétone à la solution A de traitement déjà utilisée (exp. 19) n'a pas d'autre effet que celui d'une dilution; le thermogramme d'une déshydratation opérée sous vapeur d'acétone ressemble à celui qu'on obtiendrait sous gaz inerte sec; enfin les analyses montrent que le solvant est éliminé au cours de la préparation.

L'acide phosphorique ou le phosphate monocalcique sont donc responsables de la diminution de la période d'induction, c'est-à-dire qu'ils provoquent artificiellement l'amorçage de la réaction de déshydratation. Il en résulte une moins grande stabilité de l'hydrate qui peut, lorsque les impuretés sont en quantité suffisante, se décomposer à la température ambiante dans un délai de quelques mois. Nous avons vu que la détermination de τ, dans des conditions (θ, p) données (tableau I par exemple), est un excellent critère de pureté, elle est donc également un critère de stabilité.

L'amorçage de la réaction de déshydratation provoqué par un traitement thermique n'entraînant qu'une infime perte de poids, semble produire une modification superficielle des microcristaux analogue à celle que nous venons d'étudier. Ainsi, un échantillon préalablement chauffé à l'air, à une température (non critique) inférieure à 100°C environ, pendant une durée telle que l'évolution pondérale reste très faible ($\Delta P < 1\ \%$), est placé ensuite en présence de vapeur d'eau dans les conditions de référence correspondant à celles du tableau I. La déshydratation s'effectue après une période d'induction considérablement plus courte (exp. 38). Comme pour les impuretés ajoutées par voie chimique, un lavage à l'eau froide rétablit pour l'échantillon considéré une valeur de τ pratiquement

égale (exp. 45) à celle du produit initial (exp. 11). En ce qui concerne V_m, une différence se manifeste entre le traitement chimique et le traitement thermique; dans le second cas, la vitesse maximale garde, après lavage, une valeur très supérieure à celle de V_m initial (exp. 45 et 22).

Ces expériences, jointes à d'autres dont le détail sera donné dans un recueil différent, montrent que le début de la réaction de déshydratation, effectué ou non en présence de vapeur d'eau, est un phénomène qui n'intéresse que la surface des microcristaux de phosphate bicalcique; de plus, il semble probable que cet amorçage soit de même nature dans les deux cas. En ce qui concerne la suite de l'évolution et lorsque celle-ci se déroule en présence d'une quantité suffisante [1] de vapeur d'eau, l'ensemble des faits caractérisant la déshydratation nous a permis d'élaborer un schéma réactionnel à partir duquel la presque totalité de nos résultats peut être interprétée. Il fait appel à un mécanisme en chaîne droite dans lequel l'eau intervient chimiquement lors de la réaction d'amorçage et physiquement lors des réactions de propagation. Les recherches en cours permettront de confirmer la validité de ce schéma et d'en préciser les différentes étapes.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) P. Dugleux, A. de Sallier Dupin et A. Boullé, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 174.

(2) A. Boullé et A. de Sallier Dupin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1669.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris,*
60, *boulevard Saint-Michel, Paris,* 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention et propriétés d'oxynitrures de vanadium.* Note (*) de MM. **Marc-P. Roubin** et **Jacques M. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

La pyrolyse du métavanadate d'ammonium effectuée en atmosphère d'azote ou d'ammoniac dilué par de l'hydrogène à des températures comprises entre 500 et 1000°C conduit à des résidus constitués d'abord par un mélange de sesquioxyde V_2O_3 et de nitrure VN, puis par des oxynitrures de vanadium et, enfin, à du nitrure pur VN dans le cas où l'ammoniac est employé comme agent de nitruration. Des compositions nouvelles d'oxynitrures résultent de l'introduction d'oxygène dans les réseaux cristallins cubiques des différents nitrures de vanadium non stœchiométriques ($VN_{0,75}$-$VN_{1,00}$). De telles phases sont obtenues non seulement au cours de la pyrolyse du métavanadate d'ammonium, mais aussi par élimination d'une partie de l'oxygène d'un oxynitrure ou par réaction de l'oxyde V_2O_3 et du nitrure VN lors d'un chauffage à 1000°C de ces différents produits dans une atmosphère d'hydrogène contenant un peu d'azote.

Certains travaux font état de réactions de l'azote ou de l'ammoniac, à des températures inférieures à 1000°C, sur des composés oxygénés des métaux de transition pour donner des oxynitrures métalliques constitués par un assemblage d'oxygène, d'azote et de métal. L'élimination de l'oxygène dans un tel réseau cristallin est généralement difficile; on est alors contraint, de ce fait, de poursuivre le traitement nitrurant à des températures nettement supérieures à 1000°C pour obtenir le nitrure pur exempt d'oxygène. S'il est intéressant effectivement, pour éviter une telle difficulté de partir du métal pour aboutir au nitrure rigoureusement pur, la nitruration d'un oxyde se révèle, par contre, une technique de choix pour préparer des oxynitrures dont les caractéristiques sont moins bien connues que celles des nitrures eux-mêmes.

Dans ce but, nous avons repris l'étude de la pyrolyse du métavanadate d'ammonium en atmosphère d'azote et d'ammoniac puisque les travaux antérieurs aboutissaient à des résultats contradictoires [(1), (2), (3)]. En effet, s'il est généralement admis [(1), (2)] que le nitrure VN résulte de l'action de l'ammoniac sur le métavanadate d'ammonium à 1000°C, les étapes intermédiaires d'une telle réaction n'ont pas été bien définies. Lorsque la pyrolyse du métavanadate d'ammonium est effectuée en atmosphère d'azote ou d'ammoniac à des températures comprises entre 500 et 1000°C, les résidus seraient constitués, soit par des oxydes (V_2O_3-V_6O_{13}-VO_2) (3), soit par des mélanges d'oxydes (V_2O_5-VO_2-V_2O_3) et de nitrure VN ou d'oxynitrures de vanadium (2).

Dans nos essais, le métavanadate d'ammonium est traité dans un courant gazeux constitué par de l'azote ou de l'ammoniac dilué par de l'hydrogène à des températures comprises entre 500 et 1000°C pendant 20 h. Le résidu est ensuite soumis à une analyse radiocristallographique et chimique. La détermination de l'azote est effectuée par la technique de Dumas puisque celle de Kjeldahl appliquée à nos produits conduit à

des résultats trop faibles comme Brauer (4) avait déjà pu le constater à propos des nitrures de niobium.

Les principaux de nos résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Essai.	Température (°C).	Mélange nitrurant.	Nature des phases. VN.	V_2O_3.	Analyse chimique. % V.	% N.	% O.	Formule.	Paramètre (Å).
1.....	700	N_2+H_2	+	++	–	–	–	–	–
2.....	700	NH_3+H_2	+	o	77,40	19,8	2,8	$VN_{0,93}O_{0,12}$	4,136
3.....	800	N_2+H_2	++	o	77,90	20,7	1,4	$VN_{0,96}O_{0,05}$	4,135
4.....	800	N_2+H_2	+	++	68,30	–	–	–	–
5.....	900	NH_3+H_2	++	o	77,95	21,45	0,6	$VNO_{0,02}$	4,132
6.....	1000	NH_3+H_2	++	o	78,42	21,48	0,1	VN	4,136
7.....	1000	N_2+H_2	++	o	78,12	18,68	3,20	$VN_{0,87}O_{0,13}$	4,135

+, phase nettement visible ; ++, prédominante.

Le processus de nitruration comprend les étapes suivantes : le résidu de pyrolyse en atmosphère nitrurante est d'abord constitué par un mélange d'oxyde V_2O_3 et de nitrure VN qui apparaît dès 500°C dans le cas de la réaction avec l'ammoniac. En poursuivant la nitruration à plus haute température, on aboutit ensuite à un produit monophasé constitué par un réseau cubique de vanadium, d'azote et d'oxygène, puis on arrive finalement au nitrure pur VN par remplacement progressif de l'oxygène par l'azote.

Il faut signaler en outre que les paramètres de maille cristalline des produits monophasés obtenus entre 700 et 1000°C ne varient pratiquement pas et oscillent autour d'une valeur moyenne de 4,135 Å.

Enfin, nos résultats font ressortir une très nette différence entre la réactivité de l'ammoniac et celle de l'azote dans le phénomène de nitruration. En effet, les phases cubiques d'oxynitrures n'apparaissent qu'entre 900 et 1000°C si l'on utilise le mélange de l'azote et de l'hydrogène, alors qu'ils se forment, dès 700°C, si l'on emploie le mélange ammoniac-hydrogène. En outre, si l'ammoniac conduit à une nitruration pratiquement complète à 1000°C au bout de 20 h, on aboutit, dans les mêmes conditions, avec de l'azote, à un produit oxynitruré contenant encore des proportions notables d'oxygène.

Nos résultats ne sont pas en accord avec ceux de Epelbaum et Ormont (1) qui, par action de l'azote ou de l'ammoniac sur le métavanadate d'ammonium à des températures comprises entre 600 et 1400°C, obtiennent des oxynitrures moins riches en oxygène dont la composition correspond à la formule générale :

$$V_xN_yO_z: \quad 0,9 < x < 1,14; \quad 0,94 < y < 0,98; \quad 0,02 < z < 0,04.$$

Cependant il faut mentionner que de tels oxynitrures avaient été obtenus par un recuit de « recristallisation » à des températures supérieures à 1000°C et en atmosphère non précisée des produits résultant de la nitruration du métavanadate à une température plus basse (500-1000°C). Or, nous nous sommes aperçu que des recuits en atmosphère réductice ont non seulement une influence sur l'état de cristallisation des oxynitrures, mais surtout modifient considérablement leur composition chimique.

En effet, si les différents oxynitrures de vanadium formés au cours de la nitruration du métavanadate d'ammonium, sont traités par de l'hydrogène à 1000°C pendant quelques dizaines d'heures, ils perdent la majeure partie de leur oxygène et un peu d'azote; leur réseau cristallin demeure toujours cubique mais subit une légère contraction. Par exemple, l'oxynitrure $VN_{0,90}O_{0,10}$ ($a = 4,13$ Å) chauffé pendant 20 h à 1000°C dans un courant d'hydrogène conduit à l'oxynitrure $VN_{0,85}O_{0,05}$ ($a = 4,10$ Å). On peut donc ainsi préparer toute une série d'oxynitrures dont la composition pourra varier dans certaines limites en choisissant convenablement la durée du recuit sous hydrogène à 1000°C.

Enfin, nous avons vu que c'est à un mélange d'oxyde V_2O_3 et de nitrure VN, qu'on aboutit si la nitruration du métavanadate d'ammonium est effectuée par l'azote entre 600 et 900°C ou par l'ammoniac au-dessous de 600°C. Un tel mélange traité par de l'hydrogène contenant un peu d'azote ($5\,000 . 10^{-6}$) pendant une cinquantaine d'heures à 1000°C conduit encore par fixation d'azote et élimination d'une partie de l'oxygène à d'autres oxynitrures de vanadium cristallisant toujours dans le système cubique faces centrées. Les deux exemples du tableau II montrent qu'une telle transformation est encore possible pour de faibles quantités de nitrures dans le produit de départ en raison de l'intimité du mélange initial. Par contre, la réaction serait loin d'être complète dans les mêmes conditions si l'on était parti d'un mélange synthétique des phases obtenu par broyage mécanique.

TABLEAU II.

Essai.	Mélanges initiaux de V_2O_3 + VN. % V.	% N.	% O.	Durée chauffage à 1000°C (h).	Oxynitrures obtenus. % V.	% N.	% O.	Formule.
1	70,77	6,62	22,6	60	81,0	12,9	6,1	$VN_{0,58}O_{0,24}$ ($a = 4,12$ Å)
2	70,15	9,55	20,3	40	80,2	18,6	1,2	$VN_{0,84}O_{0,05}$ ($a = 4,10$ Å)

En définitive la pyrolyse du métavanadate d'ammonium effectuée en atmosphère d'azote ou d'ammoniac à des températures comprises entre 500 et 1000°C aboutit en premier lieu à un résidu biphasé constitué par du sesquioxyde V_2O_3 et du nitrure VN, puis à un produit monophasé cristal-

lisant dans le système cubique correspondant à un oxynitrure de vanadium. C'est uniquement lorsque l'ammoniac, plus réactif que l'azote, est employé comme agent de nitruration, qu'on peut préparer dans ces conditions du nitrure VN exempt d'oxygène.

Les oxynitrures de vanadium qui se forment au cours de la nitruration sont susceptibles de perdre de l'oxygène s'ils sont soumis à un chauffage à 1000°C en atmosphère d'hydrogène. Cependant, à la différence des oxynitrures de niobium, qui présentent également une faible stabilité thermique, comme l'un de nous (5) a pu le constater à la suite de Brauer (4), les oxynitrures de vanadium subissent une modification moins profonde sous l'effet de tels recuits puisqu'ils conduisent à de nouvelles compositions d'oxynitrures cristallisant toujours dans le système cubique faces centrées. A cette série de composés oxynitrurés du vanadium il faut ajouter ceux qui peuvent être préparés en traitant à 1000°C, par de l'hydrogène contenant un peu d'azote, un mélange intime d'oxyde de V_2O_3 et de nitrure VN.

On se trouve ainsi en présence de toute une gamme de produits représentée par un arrangement cubique d'atomes de vanadium, d'azote et d'oxygène qui, à notre connaissance, n'avaient jamais été signalés jusqu'à présent.

En effet, les oxynitrures préparés par Epelbaum et Brager (6) par syncristallisation du monoxyde VO et du nitrure VN isomorphes et miscibles en toutes proportions à l'état solide, correspondaient nécessairement à des compositions intermédiaires entre celles de l'oxyde et du nitrure. Cependant, ces phases VO et VN peuvent présenter des écarts importants à cette stœchiométrie tout en restant homogènes. Il n'est donc pas étonnant que l'introduction d'oxygène dans les différents nitrures ($VN_{0,75}$-$VN_{1,00}$) ou d'azote dans les différents oxydes ($VO_{0,85}$-$VO_{1,20}$) conduisent également à des oxynitrures métalliques dont la composition n'est plus comprise entre celle du monoxyde $VO_{1,00}$ et du nitrure $VN_{1,00}$. Les oxynitrures décrits dans la présente Note, résultent de l'introduction d'atomes d'oxygène dans le réseau défectif des différents nitrures de vanadium non stœchiométriques.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) V. Epelbaum et B. Ormont, *Acta Physicochimica*, U. R. S. S., 32, 1947, p. 319.
(2) H. Hahn, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 258, 1949, p. 58-68.
(3) V. Satava, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, 24, 1959, p. 2172-2181.
(4) G. Brauer et R. Esselborn, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 308, 1961, p. 52-61.
(5) M. Roubin, *Thèse de 3e Cycle*, Lyon, 1965.
(6) V. Epelbaum et A. Brager, *Acta Physicochimica*, U. R. S. S., 31, 1946, p. 764.

(*Laboratoire de Chimie minérale et analytique de la Faculté des Sciences de Lyon,* 1, *rue Raulin, Lyon,* 7e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les constantes de stabilité des chélates de vanadium (II) et (III) avec l'acide picolique.* Note (*) de MM. **Roland C. Mercier** et **Michel R. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Les chélates que forme l'acide picolique avec les ions V^{2+} et V^{3+} ayant été étudiés précédemment, les auteurs en ont déterminé les constantes de stabilité ionique en solution aqueuse en milieu de force ionique 0,5 (KCl) à 25°C par les méthodes polarographique et spectrophotométriques. Dans le cas de l'ion V^{2+}, $\log k_1 = 4{,}43$ pour VL^+, $\log k_2 = 4{,}57$ pour VL_2, et $\log k_3 = 3{,}84$ pour VL_3^-. Dans celui de l'ion V^{3+}, seul le logarithme de la constante globale $\log \beta_3 = 15{,}41$ a pu être déterminé.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré l'existence de plusieurs espèces chélatées en solution aqueuse lorsqu'on mélange l'acide picolique et l'ion V^{2+} ou V^{3+} : respectivement VL^+, VL_2, VL_3^- avec l'ion V^{2+} et VL_2^+ et VL_3 avec l'ion V^{3+}. Dans le présent travail, nous nous attachons plus spécialement à la détermination des constantes de stabilité ionique de ces espèces par les méthodes polarographique et spectrophotométriques décrites dans la littérature [[2], [3], [4]]. Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment [1].

1. *Préparation et étalonnage des solutions de chlorure de vanadium (II).* — Ayant déjà montré que les ions sulfate complexaient notablement les ions V^{3+}, nous avons modifié nos méthodes de préparation des sels de vanadium pour éliminer la présence de cet anion. Le réactif de départ est du VCl_3, $6H_2O$ cristallisé, obtenu par une réduction électrolytique de V_2O_5 dans HCl suivie d'une précipitation par HCl anhydre [1]. La solution de VCl_3, $6H_2O$ est ensuite réduite électrolytiquement en VCl_2 dans une cellule analogue à celle déjà utilisée [1], mais au cours de ce travail, nous avons employé une cathode de platine recouverte de mercure selon le procédé de Ramaley [5] afin d'améliorer la géométrie de la cellule et diminuer ainsi notablement le temps d'électrolyse. L'acidité initiale des solutions de vanadium a été déterminée par la méthode de Gran [6], plus commode que la méthode d'échange d'ions. En solution chlorhydrique, le dosage du vanadium total ne peut plus être effectué par oxydation au permanganate en raison de l'oxydation simultanée des ions chlorure. Nous avons alors réalisé l'oxydation par le persulfate d'ammonium à l'ébullition jusqu'au stade V (V), suivie d'une réduction en V (IV) par un excès de sel de Mohr et dosage en retour des ions ferreux en excès par le bichromate de potassium.

2. *Détermination des constantes de stabilité par spectrophotométrie.* — Deux méthodes ont été utilisées : la méthode de Kortüm [3] permet de déterminer la constante de stabilité globale d'une seule espèce en solution. En nous plaçant à des pH compris entre 2,20 et 3,76 et avec de très grands

excès d'acide picolique, nous ne formons que les espèces VL_3^- (avec V^{2+}) ou VL_3 (avec V^{3+}) en solution. Dès lors, l'application de la méthode permet de déterminer :

Cas de V^{2+} : $\log\beta_3 = 12,76$ pour VL_3^- en milieu SO_4^{--} (0,5) à 25°C,
$\log\beta_3 = 12,84$ » VL_3^- » Cl^- (0,5) à 25°C;
Cas de V^{3+} : $\log\beta_3 = 15,41$ » VL_3 » Cl^- (0,5) à 25°C.

Alors que la technique de Kortüm est limitée au cas d'une seule espèce en solution, celle de Yatsimirskii [6] permet la détermination des constantes partielles de plusieurs espèces ainsi que leurs coefficients d'extinction moléculaire. Cette méthode, peu connue, dérivant dans son principe de celle de Leden [7], consiste à exprimer les données d'absorption sous forme de fonctions simples qui, dans certains domaines de concentrations des espèces complexes sont des droites qu'on extrapole et dont on calcule les pentes. Un exposé plus détaillé ainsi que des exemples d'application à divers systèmes fera l'objet d'une publication séparée [8].

Appliquée aux chélates du vanadium (II) et de l'acide picolique, cette méthode est particulièrement intéressante puisque seule elle nous a fourni les constantes k_1, k_2 et k_3 que nous n'avions pu déterminer potentiométriquement par les calculs de Bjerrum [1]. En considérant différents mélanges acide picolique-vanadium (II) en milieu KCl 0,5 M à des pH variables et à des longueurs d'onde différentes (520 et 580 mμ), nous avons obtenu alors les valeurs suivantes :

$$\log k_1 = 4,43, \qquad \log k_2 = 4,57.$$

Connaissant la valeur de $\log\beta_3 = 12,84$, déduite de la méthode précédente de Kortüm, nous obtenons alors $\log k_3 = 3,84$.

3. *Détermination des constantes de stabilité par polarographie.* — La méthode polarographique de Lingane [2] permet de calculer le rapport des constantes de stabilité de complexes correspondant à deux états d'oxydation différents lorsque le processus polarographique est réversible, cas particulièrement intéressant avec le couple V (II)-V (III). Connaissant l'une des constantes prise comme référence ($\log\beta_3 = 15,41$ pour VL_3 déterminée par la méthode de Kortüm), nous avons pu montrer qu'on formait successivement VL_2 et VL_3^- avec le vanadium (II) en étudiant le déplacement du potentiel de demi-vague en fonction du logarithme de la concentration en agent chélatant. En milieu acide (pH 2,00), on obtient une variation linéaire correspondant à $p - q = 1$. Pour V (III), nous avons en effet VL_3 donc $p = 3$ et pour V (II), $q = p - 1 = 2$. Par contre, en milieu moins acide, le potentiel de demi-vague est indépendant de la concentration en acide picolique donc $p = q = 3$. Cette méthode polarographique ne peut être appliquée aux espèces VL^+-VL_3 car en milieu très acide (VL^+ est l'espèce prédominante) la vague de l'hydrogène interfère avec celle des complexes. Néanmoins cette méthode polarographique

permet de confirmer les résultats déjà trouvés, c'est-à-dire la présence des espèces VL_2 et VL_3. De plus, nous pouvons calculer la constante de VL_3^- connaissant celle de VL_3. En milieu KCl 0,5 M et à 25°C, on obtient $\log\beta_3 = 12{,}38$, en accord satisfaisant avec la valeur 12,84 trouvée par spectrophotométrie.

Nous avons pris soin de vérifier pour chaque polarogramme la réversibilité du processus en traçant les transformées linéaires des vagues $E = f[\log i/(i_d - i)]$. Les pentes de ces droites varient entre 0,058 et 0,0585.

(*) Séance du 8 mars 1965.

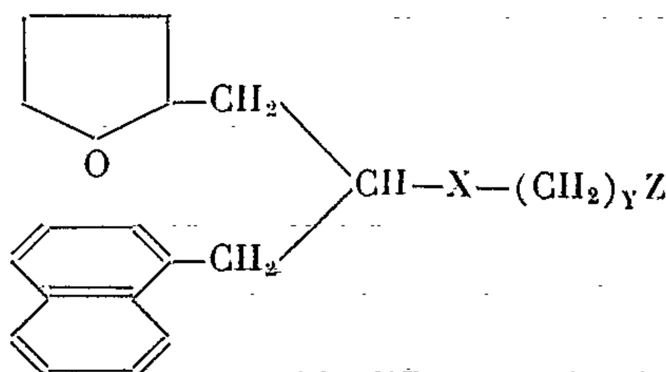
(1) R. C. Mercier et M. R. Pâris, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2445.
(2) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, *Polarography*, Interscience Publ., N. Y., 1952, p. 211.
(3) G. Kortüm, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955, p. 34.
(4) K. B. Yatsimirskii, *Zhur Neorg. Khim.*, 1, 1956, p. 2306; K. B. Yatsimirskii et V. P. Vasil'ev, *Instability Constants of Complex compounds*, Pergamon Press, 1960, p. 47.
(5) L. Ramaley, R. L. Brubaker et C. G. Enke, *Anal. Chem.*, 35, 1963, p. 1088.
(6) G. Gran, *Analyst.*, 77, 1952, p. 661.
(7) I. Leden, *Z. Physik. Chem.* (Leipzig), 188 A, 1941, p. 160.
(8) R. C. Mercier, M. Bonnet et M. R. Pâris, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie minérale et analytique de la Faculté des Sciences de Lyon, 1, rue Raulin, Lyon, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dialcoylamino- esters et -étheroxydes à activité antispasmodique.* Note (*) de MM. **Étienne Szarvasi**, **Michel Bayssat** et **Louis Fontaine**, présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse d'une nouvelle série de substances musculotropes dépassant largement, dans certains cas, l'activité de la papavérine.

Précédemment ([1]), nous avons décrit quelques nouveaux dialcoylaminoesters en tant que psychoénergétiques. L'étude clinique de ce type de médicaments étant très subjective et connaissant la versatilité d'action pharmacodynamique des groupements dialcoylaminoalcoyles ([2]), nous avons repris la synthèse et l'étude de ces substances en tant qu'antispasmodiques. Cette activité, quoique existante dans la plupart des molécules précédemment synthétisées, n'est pas suffisamment importante, sauf dans les structures naphtaléniques, pour être plus qu'un fil conducteur. Nous avons donc modifié la nature de l'acide, puis le radical dialcoylaminé attaché à l'ester. Ensuite nous avons transformé les acides en les alcools correspondants, lesquels fournissent les dialcoylaminoétheroxydes. Une première série de produits se trouve résumée ci-dessous.



Nº	X.	Y.	Z.	Rdt %.	Constantes ([3]).	Analyses.
1.....	$—CO_2—$	2	$—N(C_2H_5)_2$	70	$É_{0,35}$ 185-187 $É_{0,5}$ 190° d_4^{31} 1,0465 n_D^{29} 1,5513	Pour $C_{24}H_{33}NO_3$: C % : calc. 75,18; tr. 75,31 H % : » 8,67; » 8,38 N % : » 3,65; » 3,62
1*a*...	Oxalate acide			90	F 110-111° (platine chauffante) [alcool]	Pour $C_{26}H_{35}NO_7$: I. A. : calc. 236 ; tr. 235 C % : » 65,95; » 65,89 H % : » 7,45; » 7,65 N % : » 2,95; » 3,07
1*b*...	Fumarate acide			47	F 87-89° [acétate d'éthyle]	Pour $C_{28}H_{37}NO_7$: I. A. : calc. 223 ; tr. 225 C % : » 67,31; » 67,12 H % : » 7,47; » 7,59 N % : » 2,80; » 2,96
2.....	$—CH_2—O—$	2	$—N(C_2H_5)_2$	77	$É_{0,3}$ 160° n_D^{25} 1,5583 d_4^{20} 1,014	—

N°	X.	Y.	Z.	Rdt %.	Constantes ([3]).	Analyses.
2*a*...	Iodométhylate			88	F 89-91° [alcool-éther] hygroscopique	Pour $C_{25}H_{38}INO_2$: C % : calc. 58,71 ; tr. 58,63 H % : » 7,49 ; » 7,36 I % : » 24,82 ; » 24,93
3.....	$-CO_2-$	2	$-N(CH_3)_2$	19	$É_{0,5}$ 168-170° $n_D^{22,5}$ 1,5655	–
3*a*...	Oxalate acide			66	F 131,5-132,5° [alcool]	Pour $C_{24}H_{31}NO_7$: I. A. : calc. 251 ; tr. 250 C % : » 64,72 ; » 64,86 H % : » 7,02 ; » 6,88 N % : » 3,14 ; » 3,10
4.....	$-CH_2O-$	2	$-N(CH_3)_2$	74	$É_{0,36}$ 166-168°	–
4*a*...	Iodométhylate			80	F 153-155° [alcool]	Pour $C_{23}H_{34}INO_2$: C % : calc. 57,15 ; tr. 56,78 H % : » 7,09 ; » 6,80 N % : » 2,90 ; » 2,99
4*b*...	Oxalate acide			60	F 76-78° [acétate d'éthyle-alcool]	Pour $C_{24}H_{33}NO_6$: I. A. : calc. 259 ; tr. 247 C % : » 66,80 ; » 66,93 H % : » 7,71 ; » 7,36 N % : » 3,24 ; » 3,43
5.....	$-CO_2-$	3	$-N(C_2H_5)_2$	74	$É_{0,65}$ 178° n_D^{21} 1,5577	Pour $C_{25}H_{35}NO_3$: N % : calc. 3,52 ; tr. 3,28
5*a*...	Oxalate acide			–	F 42-44° (très hygroscopique)	Pour $C_{27}H_{37}NO_7$: I. A. : calc. 229 ; tr. 222 C % : » 66,51 ; » 65,51 H % : » 7,65 ; » 7,74 N % : » 2,87 ; » 2,91
6.....	$-CO_2-$	4	$-N(C_2H_5)_2$	45	En produit brut, non distillé.	–
6*a*...	Oxalate acide			57	F 90-92° (acétate d'éthyle méthanol)	Pour $C_{28}H_{39}NO_7$: I. A. : calc. 223 ; tr. 222 C % : » 67,04 ; » 67,12 H % : » 7,84 ; » 7,85 N % : » 2,79 ; » 2,84
7.....	$-CO_2-$	2	−N⟨hexagone⟩	38	$É_{1,5}$ 218-220° n_D^{23} 1,567	–
7*a*...	Oxalate acide			Quantitatif	F 148-149° [alcool]	Pour $C_{27}H_{35}NO_7$: I. A. : calc. 230 ; tr. 231 C % : » 66,79 ; » 67,02 H % : » 7,27 ; » 7,09 N % : » 2,88 ; » 2,97
8.....	$-CH_2-O-$	2	−N⟨hexagone⟩	74	$É_{0,4}$ 191-193° $n_D^{20,5}$ 1,564	–
8*a*...	Phosphate acide			83	F 130-132° [alcool]	Pour $C_{25}H_{38}NO_6P$: C % : calc. 62,62 ; tr. 62,58 H % : » 7,99 ; » 7,79 N % : » 2,92 ; » 3,00

N°	X.	Y.	Z.	Rdt %.	Constantes (3).	Analyses.
9.....	$-CO_2-$	2	$-N\langle\ \rangle$	60	$É_1$ 214-215° (se décompose)	-
9a...	Oxalate acide (à partir de la base non distillée)			90	F 117-119° (platine chauffante) [méthyl-isobutyl-cétone]	Pour $C_{26}H_{33}NO_7$: I. A. : calc. 237 ; tr. 230; C % : » 66,22; » 66,24; H % : » 7,05; » 7,15; N % : » 2,97; » 3,06
10.....	$-CH_2O-$	2	$-N\langle\ \rangle$	69	$É_{0,7}$ 176-178° n_D^{19} 1,5710	-
10a....	Oxalate acide			92	F 70-72° [alcool-éther] très hygroscopique	Pour $C_{26}H_{35}NO_6$: I. A. : calc. 244 ; tr. 249; C % : » 68,25; » 67,53; H % : » 7,71; » 7,34; N % : » 3,06; » 3,30
11.....	$-CO_2-$ (méthode azéotropique)	2	$-N\langle\ \rangle O$	20	$É_{0,7}$ 191-192° $n_D^{21,5}$ 1,571	-
11a...	Oxalate acide			82	F 133-135° [alcool]	Pour $C_{26}H_{33}NO_8$: I. A. : calc. 229 ; tr. 230; C % : » 64,05; » 64,34; H % : » 6,82; » 6,27; N % : » 2,87; » 2,95
12.....	$-CH_2O-$	2	$-N\langle\ \rangle O$	65	$É_{0,8}$ 205-207° n_D^{24} 1,567	-
12a...	Oxalate acide			83	F 84-86° [acétate d'éthyle]	Pour $C_{26}H_{35}NO_7$: I. A. : calc. 236 ; tr. 231; C % : » 65,94; » 66,03; H % : » 7,45; » 7,29; N % : » 2,96; » 2,89

Comme on pouvait s'y attendre, les esters sont moins résistants à la chaleur que les étheroxydes correspondants. Par ailleurs, ces derniers s'obtiennent généralement avec des rendements supérieurs à ceux de leurs isologues. Sur le plan biologique, par contre, les esters paraissent plus actifs. Les coefficients, ci-dessous, indiquent l'activité papavérinique de quelques-uns de ces produits (papavérine = 100). L'activité atropinique est faible. Par contre, la plupart de ces substances possèdent — outre un pouvoir anesthésique local puissant — une activité vasodilatatrice périphérique sélective, mesurée par rotamétrie fémorale sur le Chien (4).

N°	Coefficients.	N°	Coefficients.
1	3000-4000	6a	200
1a	800	7a	500
1b	200	8a	300
2a	150	9a	1000
3a	1000	10a	250
4a	600	11a	50
5a	600	12a	60

L'allongement de la chaîne aliphatique, entre les fonctions ester ou étheroxyde et le groupement aminé, entraîne une diminution d'activité (produits n°s 1*a*, 5*a* et 6*a*). Le produit de départ, dans la synthèse des étheroxydes, est *l'α-(naphtyl-1) β-tétrahydrofuryl-isobutanol-1* :

13....	O, CH_2, CH_2 > CH–CH_2OH	82	$É_{0,6}$ 179° $n_D^{24,5}$ 1,595	Pour $C_{18}H_{22}O_2$: I. A. : calc. 207 ; tr. 211 C % : » 79,96 ; » 79,95 H % : » 8,20 ; » 7,95
13*a*...	Phénweluréthane	–	F 108-110° [CCl_4]	Pour $C_{25}H_{27}NO_3$: N % : calc. 3,60 ; tr. 3,65
13*b*...	Tosylate	–	F 86-87° [hexane]	Pour $C_{25}H_{28}O_4S$: C % : calc. 70,73 ; tr. 70,61 H % : » 6,65 ; » 6,49 S % : » 7,55 ; » 7,74

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *N-diméthylaminoéthoxy β-(naphtyl-1) β'-tétrahydrofuryl isobutane (n° 4).* — 250 cm³ de benzène anhydre, 4,1 g (mol/10 = 3,9 g) NH_2Na à 95 % et 27 g (mol/10) β-(naphtyl-1) β'-tétrahydrofuryl isobutanol-1, sont chauffés à reflux pendant 1 h. Après refroidissement, addition de 11 g (mol/10 = 10,7 g) N-(β-chloroéthyl) diméthylamine. Chauffage à reflux 16 h. Addition d'eau et de ClH. Lavage à l'éther. Passage en milieu alcalin. Extraction au benzène. Distillation. 25 g huile jaune, d'odeur aminée, $É_{0,36}$ 166-168°.

Les résultats pharmacodynamiques détaillés, paraîtront dans un autre recueil.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) E. SZARVASI, Mlle L. NEUVY et L. FONTAINE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 920.

(2) BURGER, *Medicinal Chemistry*, 2e éd., Interscience Publishers, New-York, 1960, p. 442.

(3) Sauf indication contraire, les points de fusion sont déterminés dans un tube capillaire, chauffé au bain d'air dans un appareil « Gallenkamp ».

(4) L. FONTAINE, M. GRAND et S. FOLTZER, *Thérapie*, 18, 1963, p. 1213.

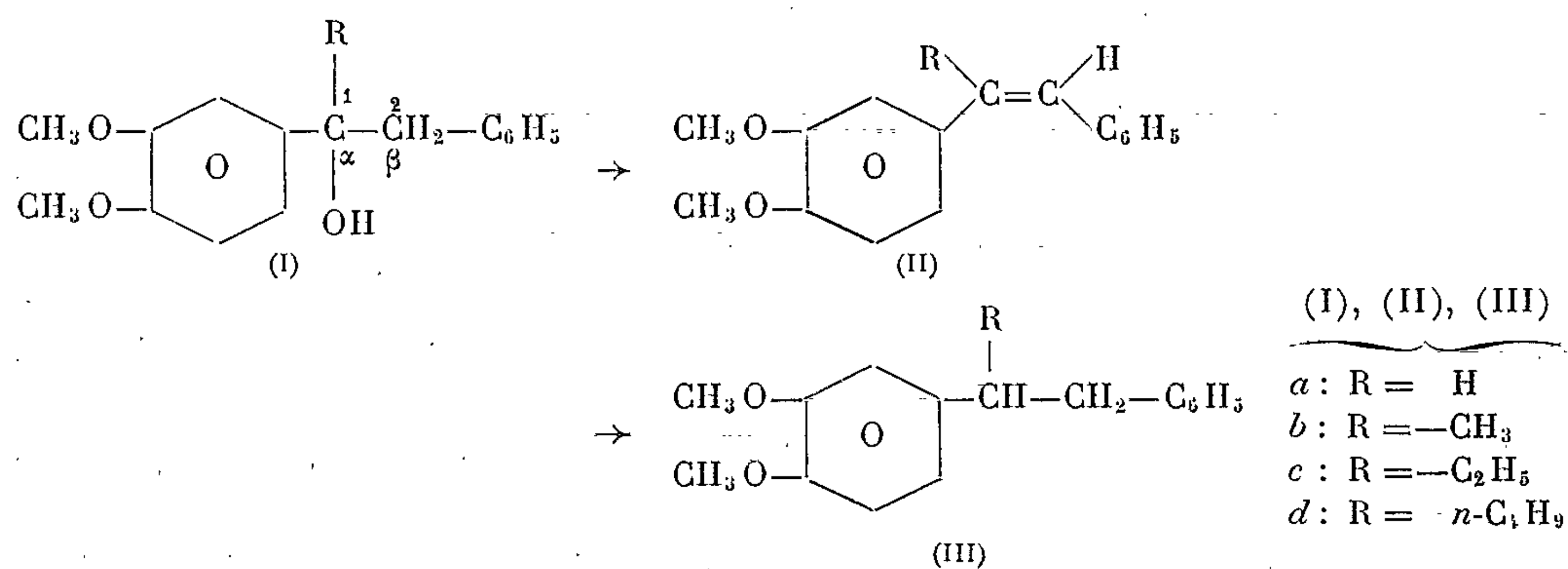
(*Lyonnaise Industrielle Pharmaceutique, 115, avenue Lacassagne, Lyon, 3e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques dérivés du diméthoxy-3.4 diphényléthane.* Note (*) de M. **Pierre Berçot** et Mme **Marcelle Berçot-Vatteroni**, présentée par M. Marcel Delépine.

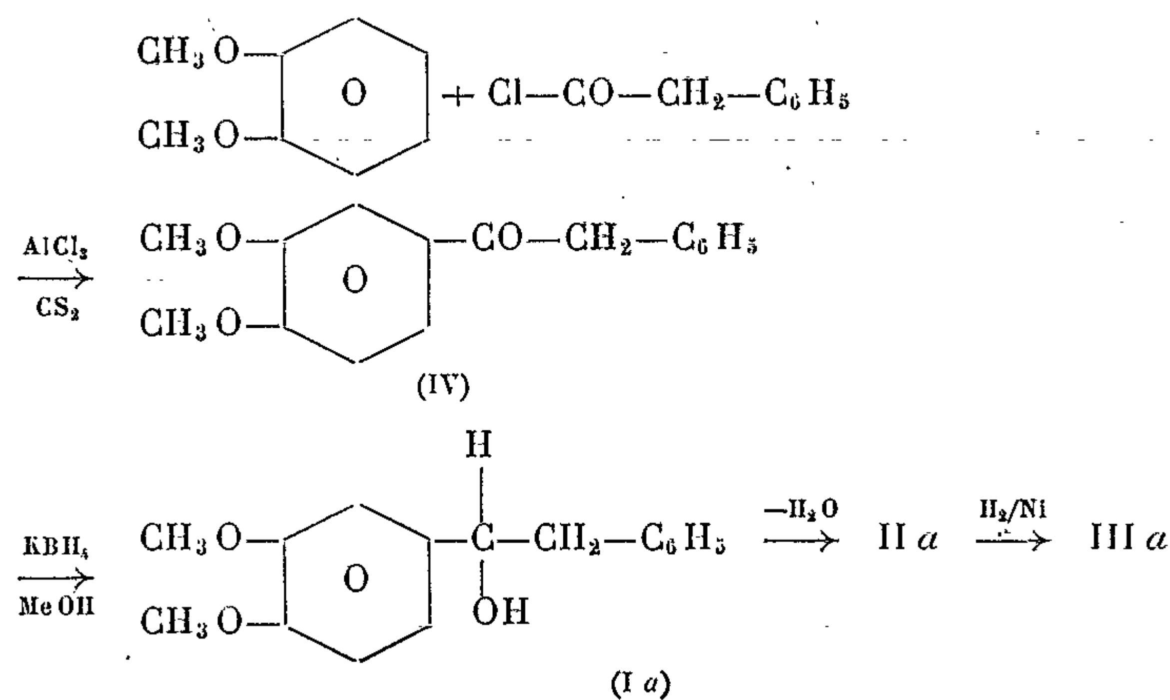
La préparation de dérivés du diméthoxy-3.4 diphényléthane est décrite.

En vue d'obtenir une série de dérivés susceptibles d'être cyclisés en composés à noyaux condensés, nous avons préparé quelques dérivés du diphényl-1.2 éthane diméthoxylés sur l'un des noyaux.

Les méthodes employées consistent à partir, soit de la diméthoxy-3.4 ω-phénylacétophénone, soit du magnésien du bromo-4 vératrole. Sauf pour le premier terme de la série, une synthèse magnésienne permet de passer aux alcools tertiaires non isolés, puis aux stilbènes correspondants qui, par hydrogénation catalytique, conduisent aux alcoyl-1 (diméthoxy-3.4 phényl)-1 phényl-2 éthanes (III) :



(*Diméthoxy*-3.4 *phényl*)-1 *phényl*-2 *éthane* (III *a*). — Ce composé est préparé suivant la séquence de réactions ci-dessous à partir de la diméthoxy-3.4 ω-phénylacétophénone (IV) :



Diméthoxy-3.4 *ω-phénylacétophénone* ($C_{16}H_{16}O_3$) (IV). — La condensation du vératrole et du chlorure de phénylacétyle, en présence de chlorure d'aluminium, conduit à la cétone, déjà décrite dans la littérature [1]. Cristaux blancs (méthanol). F 85°; Rdt 42 %.

Analyse : calculé %, C 74,97; H 6,29; trouvé %, C 74,93; H 6,81.

α-(diméthoxy-3.4 *phényl)-β-phényléthanol* ($C_{16}H_{18}O_3$) (I*a*). — La cétone précédente est réduite par le borohydrure de potassium en milieu méthanolique à la température ordinaire. Après recristallisation dans l'éther de pétrole 35-70°, l'alcool se présente sous forme de cristaux blancs. F 68-70°; Rdt 90 %.

Analyse : calculé %, C 74,39; H 7,03; trouvé %, C 73,85; H 7,25.

Diméthoxy-3.4 *stilbène* ($C_{16}H_{16}O_2$) (II*a*). — L'alcool est déshydraté par chauffage à 170-180° sur le sulfate acide de potassium. Par recristallisation dans l'éthanol, le diméthoxy-3.4 stilbène, déjà connu [2], est obtenu sous forme de cristaux blancs. F 109°; Rdt 80 %.

Analyse : calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 80,10; H 6,88.

Par ozonolyse, il est possible d'identifier les acides benzoïque et diméthoxy-3.4 benzoïque.

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la présence des deux isomères *cis* et *trans*. Des essais de chromatographie sur couches minces et sur colonne en présence de nitrate d'argent ne nous ont donné qu'un seul produit dont la configuration est vraisemblablement *trans*. Le spectre infrarouge présente une bande intense à 960 cm^{-1}.

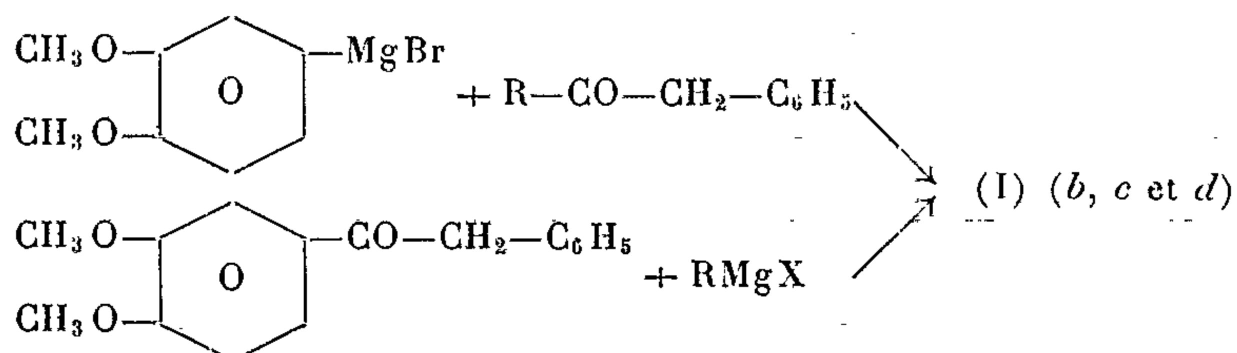
Si la déshydratation par le sulfate acide de potassium est effectuée dans le benzène, elle donne principalement l'éther-oxyde symétrique. Cristaux blancs (éthanol). F 184°.

Analyse : $C_{32}H_{34}O_5$, calculé %, C 77,08; H 6,87; trouvé %, C 76,81; H 6,77.

α-(diméthoxy-3.4 *phényl)-β-phényléthane* ($C_{16}H_{18}O_2$) (III*a*). — Il s'obtient par hydrogénation catalytique du composé précédent, en opérant en présence de nickel de Raney, sous pression et à température normales. Cristaux blancs. F 36°; Rdt 92 %.

Analyse : calculé %, C 79,30; H 7,49; trouvé %, C 78,89; H 7,50.

Dérivés α-alcoylés de l'α-(diméthoxy-3.4 *phényl)-β-phényléthane*. — La synthèse des alcools (I) est réalisée, soit par condensation des alcoylbenzylcétones sur le magnésien du bromo-4 vératrole, soit par action des halogénures d'alcoyl-magnésium sur la diméthoxy-3.4 ω-phénylacétophénone :



Dans les deux cas, il nous a été impossible d'isoler, soit par distillation, soit par chromatographie, les alcools tertiaires qui se déshydratent très facilement et sont toujours mélangés avec les stilbènes correspondants. De plus, les rendements sont assez faibles. Ceci est dû à l'énolisation des cétones mises en jeu qui sont récupérées en plus ou moins grande partie à la fin de la réaction.

α-(diméthoxy-3.4 phényl)-β-phényl-α-méthyléthylène ($C_{17}H_{18}O_2$) (II*b*). — Le mélange brut d'alcool et de composé éthylénique obtenu après condensation du magnésien du bromo-4 vératrole sur la méthylbenzylcétone, (ou condensation de l'iodure de méthyl-magnésium sur la diméthoxy-3.4 ω-phénylacétophénone), est traité par $KHSO_4$ dans le benzène. Le produit est recristallisé dans le méthanol. Cristaux blancs. F 74-75°; Rdt 30 à 40%.

Analyse : calculé %, C 80,28; H 7,14; trouvé %, C 80,53; H 6,94.

L'ozonolyse de ce stilbène donne l'acide benzoïque et la diméthoxy-3.4 acétophénone.

α-(diméthoxy-3.4 phényl)-β-phényl-α-méthyléthane ($C_{17}H_{20}O_2$) (III*b*). — L'hydrogénation catalytique du composé précédent, sous pression et à température normales, conduit au dérivé à chaîne saturée. Liquide incolore. $É_{0,02}$ 130°; n_D^{19} 1,565; Rdt 92 %.

Analyse : calculé %, C 79,64; H 7,87; trouvé %, C 80,05; H 8,08.

α-(diméthoxy-3.4 phényl)-β-phényl-α-éthyléthylène ($C_{18}H_{20}O_2$) (II*c*). — Il s'obtient comme le dérivé méthylé à partir de la diméthoxy-3.4 désoxybenzoïne et du bromure d'éthyl-magnésium. Cristaux blancs. F 90°; Rdt 25 à 30 %.

Analyse : calculé %, C 80,55; H 7,51; trouvé %, C 80,52; H 7,21.

L'ozonolyse donne de l'acide benzoïque et de la diméthoxy-3.4 propiophénone.

α-(diméthoxy-3.4 phényl)-β-phényl-α-éthyléthane ($C_{18}H_{22}O_2$) (III*c*). — Nous l'avons obtenu par hydrogénation catalytique du stilbène précédent avec un rendement quantitatif. Liquide incolore. $É_{0,01}$ 114-116°; $n_D^{18,5}$ 1,560.

Analyse : calculé %, C 79,96; H 8,20; trouvé %, C 79,91; H 8,38.

Les essais d'obtention des homologues ont été négatifs sauf le cas où $R = n\text{-}C_4H_9$. L'action des halogénures d'alcoyl-magnésium provoque essentiellement l'énolisation de la diméthoxy-3.4 ω-phénylacétophénone qui est récupérée presque quantitativement en fin de réaction.

α-(diméthoxy-3.4 phényl)-β-phényl-α-butyléthane ($C_{20}H_{26}O_2$) (III*d*). — Ce composé est obtenu par hydrogénation catalytique de l'éthylénique correspondant (II*d*). Liquide incolore. $É_{0,01}$ 130°; $n_D^{18,5}$ 1,559; Rdt 70 %.

Analyse : calculé %, C 80,48; H 8,78; trouvé %, C 79,71; H 8,60.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) M. O. Farooq, W. Rahman et M. Ilyas, *Ber.*, 92, 1959, p. 2555.

(2) Dey et Row, *J. Indian chem. Soc.*, 1925, p. 285; C., 1925, II, p. 1764.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences de Paris et Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, 1, Avenue de France, Tunis.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de quelques cyano-2 phényl-3 butène-2 oates d'éthyle isomères géométriques.* Note (*) de MM. **Jack Hamelin, Daniel Vandeven** et **Robert Carrié**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du diazométhane sur les cyano-2 phényl-3 propène-2 oates d'éthyle substitués en para sur le noyau benzénique conduit, avec d'excellents rendements, aux cyano-2 phényl-3 butène-2 oates d'éthyle de structure *trans* (noyau benzénique en position *trans* par rapport au groupement ester). Ces composés sont également obtenus à partir des acides correspondants.

La condensation des acétophénones substituées (para-X C_6H_4) (CH_3) C=O sur le cyanacétate d'éthyle, réalisée suivant la méthode de Cope [1] conduit au mélange des deux esters nitriles éthyléniques isomères géométriques de formules (1) et (2) [2].

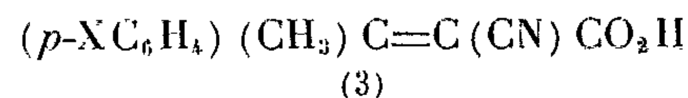


L'un de nous a montré que l'isomère (2) de structure *cis* est facilement séparé tandis que l'isomère (1) ne peut être isolé du mélange ou est obtenu en faible quantité après cristallisations fractionnées [2].

Différents essais de séparation de ces isomères ont été tentés sans succès : distillation fractionnée à la colonne à bande tournante, chromatographie sur différents absorbants (alumine, silice, charbon activé), chromatographie en phase vapeur.

Dans le but d'étudier leur réactivité (réduction catalytique, additions dipolaires 1, 3, isomérisation) et leurs propriétés physiques (détermination de moments dipolaires), nous avons été amenés à envisager d'autres voies d'accès pour les composés (1) qui permettraient leur obtention à l'état pur avec d'excellents rendements.

1° L'hydrolyse acide ou basique des esters (1) et (2) ou du mélange des deux conduit à un seul acide de formule (3) [2].



Ces acides peuvent être également obtenus suivant la technique décrite par Charles [3].

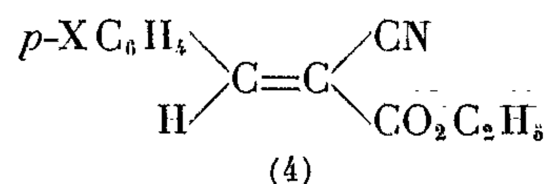
a. L'estérification des acides (3) effectuée à l'aide de l'éthanol absolu en milieu sulfurique conduit au mélange des esters (1) et (2). Le même résultat est obtenu lorsque le chlorure d'acide, préalablement préparé par action de $SOCl_2$ sur l'acide (3), est versé dans l'éthanol absolu.

b. L'addition de nitrate d'argent (solution aqueuse à 5 %) à une solution hydroalcoolique d'acide (80 % d'éthanol) permet d'obtenir le sel d'argent de l'acide (3). (Rdt 66 à 90 % suivant la nature de X.) Ce sel, séché, puis

traité par un excès de $I\,C_2H_5$ en solution dans l'éther anhydre conduit à l'ester nitrile (1). Rdt 20 à 30 % (par rapport à l'acide de départ), après recristallisation dans le mélange benzène, éther de pétrole ou distillation, lorsque les esters nitriles éthyléniques sont huileux.

c. Le traitement à la température ambiante de l'acide (3) par le diazoéthane en léger excès dans l'éther sec, conduit avec un rendement pratiquement quantitatif à l'ester nitrile (1). Le spectre infrarouge du produit obtenu montre que l'isomère (2) de structure *cis* ne se forme pas dans la réaction.

2° La condensation des benzaldéhydes para-X C_6H_4CHO sur le cyanacétate d'éthyle ([4]) conduit à l'ester nitrile éthylénique (4) de structure *trans* [([5]), ([6])].



(4)

avec des rendements voisins de 90 %.

Traité à froid en solution dans l'éther sec, par une quantité équimoléculaire de diazométhane, le composé (4) donne directement avec un rendement quantitatif l'ester nitrile (1) de structure *trans*.

Les caractéristiques des esters nitriles éthyléniques (1) figurent au tableau suivant :

X	H (F 46°).	Cl (F 46-47°).	NO_2 (F 96°).	CH_3 (É$_4$ 160-162°).	CH_3O. (É$_5$ 188-190°)
Spectre infrarouge $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) (CCl_4)	1728	1730	1733	1727	1728
Spectre ultraviolet (éthanol à 95°) λ_M (mμ)	282	287,5	279,5	294,5	320,5
ε_M	10 800	12 300	15 300	11 000	12 200

En conclusion, notre étude permet de dégager les résultats suivants :

1° Le cyano-2 phényl-3 butène-2 oate d'éthyle de structure *trans* (1) est très facilement obtenu par méthylation des cyano-2 phényl-3 propène-2 oates d'éthyle à l'aide du diazométhane. La méthylation est stéréospécifique. L'étude du mécanisme de cette réaction est actuellement poursuivie.

2° Les résultats relatifs à l'estérification des acides nitriles éthyléniques à l'aide du diazoéthane montrent que ces acides ont une structure *trans* (groupements CO_2H et para-X C_6H_4 en position *trans*).

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wickoff et E. Hardenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3453.
([2]) R. Carrie, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962.
([3]) G. Charles, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1566.
([4]) P. D. Gardner et R. L. Brandon, *J. org. Chem.*, 22, 1957, p. 1704.
([5]) J. Zabicky, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 683.
([6]) M. Bargain, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Rennes, 1962.

(*Groupe de Recherches de physicochimie structurale, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du formol avec le bicyclopentène-1 yle.*
Note (*) de MM. **Georges Le Guillanton, Maurice Lamant** et **Olivier Riobé**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation du formol avec le bicyclopentène-1 yle ne donne pas lieu à une synthèse diénique, mais elle conduit à un alcool et un diol diéthyléniques mélangés à des dérivés aldéhydiques non isolables. La réduction totale de ces mélanges permet d'obtenir à l'état pur l'alcool et le diol dicyclopentaniques.

La condensation thermique d'un diène conjugué avec le formol est assez complexe. On peut avoir une véritable synthèse diénique et obtenir un dérivé dihydropyrannique (1); le diène peut aussi garder l'indépendance de ses doubles liaisons et la réaction conduit, soit à des alcools ou des diols α ou β-éthyléniques (2), soit à des mono ou dialdéhydes (3) par addition du formol aux doubles liaisons.

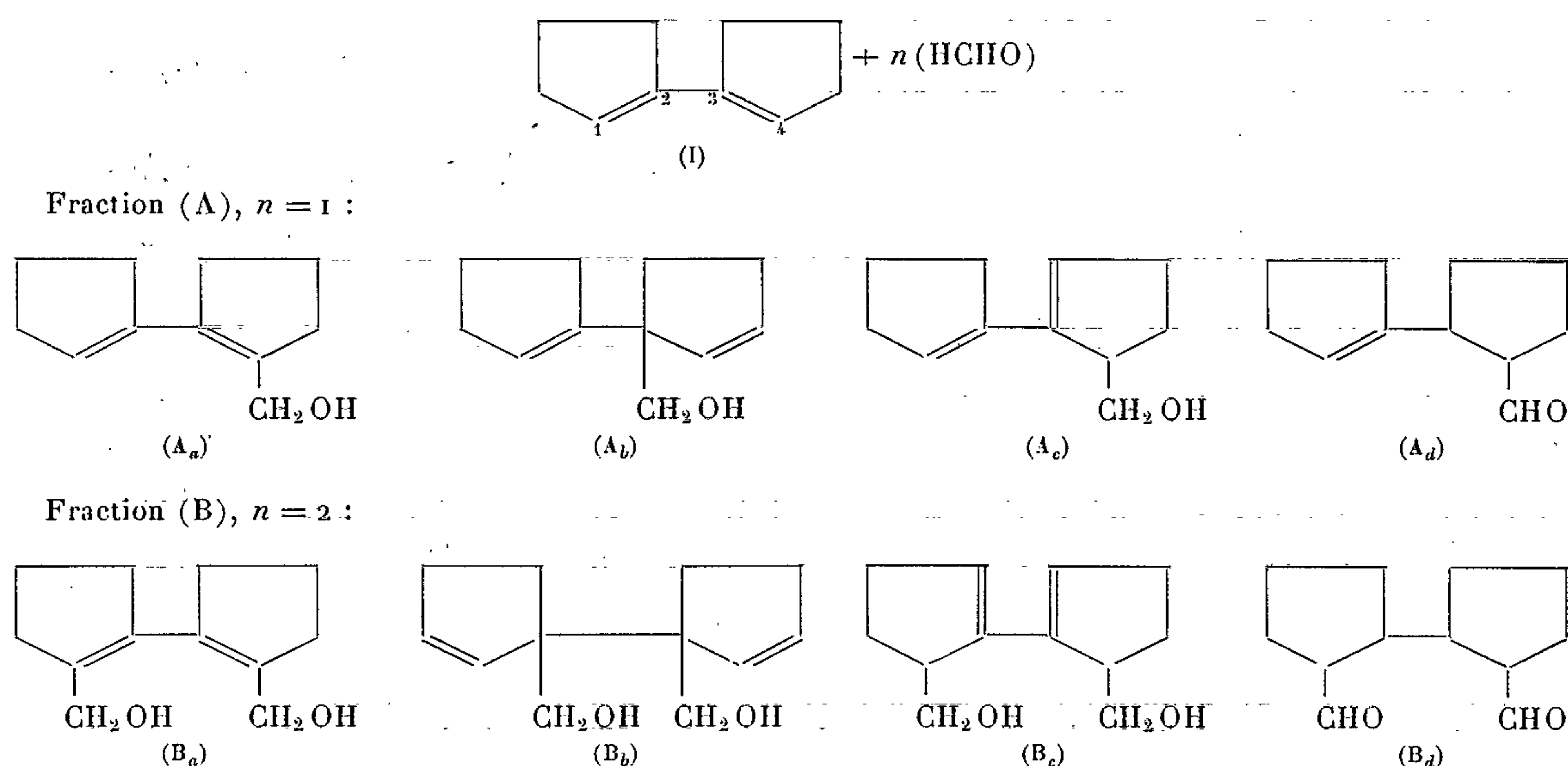
Nous avons repris cette réaction avec le bicyclopentène-1 yle (I), diène facilement accessible. En chauffant en autoclave à 130-140° pendant 100 h, soit un mélange équimoléculaire de formol et de diène (I) (réaction M), soit un mélange de 2 molécules de formol avec 1 molécule de diène (I) (réaction 2 M), nous avons, dans les deux cas, isolé à la distillation trois fractions principales : (A) $É_{18}$ 105-135°; (B) $É_{18}$ 157-165°; (C) $É_{18}$ 185-200°.

La proportion de ces fractions varie suivant les quantités mises en jeu. Si les fractions (A) et (C) sont sensiblement équivalentes dans les deux réactions, la quantité de (B) est doublée dans la réaction 2 M.

On ne constate pas de réaction par synthèse diénique, car aucun dérivé dihydropyrannique n'a pu être récupéré par distillation, ni décelé par spectrographie infrarouge. La fraction (C) a été identifiée comme étant le dimère du diène (I) : le [cyclopentène-1 yl]-4 triméthylène-4.5 décahydro as-indacène, déjà décrit dans nos travaux (4).

Les analyses de (A) et (B) montrent que ces fractions résultent respectivement de l'addition d'une molécule de formol sur 1 molécule de diène (A), et de l'addition de 2 molécules de formol sur 1 molécule de diène (B). Les deux fractions réduisent le nitrate d'argent ammoniacal, ce qui montre la présence de dérivés aldéhydiques dont la proportion calculée par dosage au chlorhydrate d'hydroxylamine atteint 17 à 20 %. Les spectres infrarouges de ces fractions contiennent de fortes bandes oxhydriles, des bandes éthyléniques et de faibles bandes carbonyles. Cependant, tous les essais pour obtenir les dérivés cristallisés des produits carbonylés ont été négatifs.

Les structures les plus probables des dérivés contenus dans (A) et (B), suivant le sens des additions au système diénique, avec migration possible des doubles liaisons, sont les suivantes :



Les spectres ultraviolets des deux fractions montrent la présence de diènes conjugués, et les trois bandes principales (233, 240 et 248 mμ) sont celles du spectre du bicyclopentène-1 yle (231, 239 et 248 mμ). On a donc éliminé les deux structures (A_b) et (B_b).

Le choix entre les formules (A_a) et (A_c) d'une part, et (B_a) et (B_c) d'autre part, a été effectué en essayant une synthèse diénique entre l'anhydride maléique et les esters acétiques des alcools et diols. La réaction est négative. Le système conjugué est donc particulièrement encombré, et en définitive les mélanges inséparables seraient constitués par (A_a) + (A_d) et (B_a) + (B_d). Les essais tentés pour identifier les aldéhydes après estérification des alcools n'ont pas été plus probants. Par saponification des esters acétiques, nous avons pu isoler les alcools à l'état pur.

— *Méthylol-2 bicyclopentène-1 yle* (A_a) ($C_{11}H_{16}O$) : $É_{23}$ 124°; n_D^{18} 1,5045; d_4^{18} 1,014.

Analyse : calculé %, C 80,48; H 9,75; trouvé %, C 80,60; H 10,10.

— *Acétate de* (A_a) ($C_{13}H_{18}O_2$) : $É_{25}$ 127°; n_D^{22} 1,4955; d_4^{22} 1,044.

Analyse : calculé %, C 75,73; H 8,74; trouvé %, C 76,70; H 9,60.

— *Diméthylol-2.2′ bicyclopentène-1 yle* (B_a) ($C_{12}H_{18}O_2$) : $É_{25}$ 172°; n_D^{18} 1,5265; d_4^{18} 1,112.

Analyse : calculé %, C 74,22; H 9,28; trouvé %, C 73,00; H 9,25.

— *Diacétate de* (B_a) ($C_{16}H_{22}O_4$) : $É_{28}$ 182°; n_D^{22} 1,5017; d_4^{22} 1,104.

Analyse : calculé %, C 69,06; H 7,91; trouvé %, C 70,40; H 8,30.

Les fonctions alcool des dérivés contenus dans les fractions (A) et (B) ne peuvent être bloquées que partiellement par le dihydropyranne. Cette réaction n'a pas donné les résultats attendus pour isoler les aldéhydes, mais elle a permis de préparer :

— le *tétrahydropyrannyloxyméthyl-2 bicyclopentène-1 yle* $(C_{16}H_{24}O)_2$: $É_{18}$ 164-165° ; n_D^{19} 1,4872 ; d_4^{19} 1,015.

Analyse : calculé %, C 77,42 ; H 9,67 ; trouvé %, C 74,90 ; H 10,40.

— le *di-[tétrahydropyrannyloxyméthyl]-2.2′ bicyclopentène-1 yle* $(C_{22}H_{34}O_4)$: $É_{14}$ 192° ; $n_D^{19,5}$ 1,5112 ; d_4^{19} 1,091.

Analyse : calculé %, C 72,92 ; H 9,39 ; trouvé %, C 73,00 ; H 9,30.

Les fractions (A) et (B) ont été hydrogénées sous pression, en présence de nickel de Raney. En raison de la présence des dérivés aldéhydiques il a fallu parfaire la réduction par BH_4K. Nous avons obtenu l'alcool et le diol saturés et préparé les mono-α-naphtyluréthanes cristallisés.

— *Méthylol-2 bicyclopentyle* $(C_{11}H_{20}O)$: $É_{22}$ 120-121° ; n_D^{22} 1,4930 ; d_4^{22} 1,005.

Analyse : calculé %, C 78,57 ; H 11,90 ; trouvé %, C 78,25 ; H 11,10.

— *α-naphtyluréthane* $(C_{22}H_{27}NO_2)$: F 100° (alcool-eau).

Analyse : calculé %, C 78,33 ; H 8,01 ; N 4,15 ; trouvé %, C 78,30 ; H 7,90 ; N 4,75.

— *Diméthylol-2.2′ bicyclopentyle* $(C_{12}H_{22}O_2)$: $É_{17}$ 169° ; F 56°.

Analyse : calculé %, C 72,72 ; H 11,10 ; trouvé %, C 72,60 ; H 9,80.

— *Mono-α-naphtyluréthane* $(C_{23}H_{29}NO_3)$: F 121°,5 (alcool-eau).

Analyse : calculé %, C 75,23 ; H 7,90 ; N 3,81 ; trouvé %, C 75,20 ; H 7,70 ; N 3,80.

En chauffant le diméthylol-2.2′ bicyclopentyle avec le diméthylsulfoxyde, pendant 13 h à 150°, on ne constate aucune réaction de cyclisation, ce qui confirme la position des méthylols en 1.4 du système conjugué, car dans la position 2.3, nous aurions obtenu un composé tétrahydrofurannique [5]. Cette nouvelle expérience confirme donc les structures (A_a) et (B_a) et par là même les structures (A_d) et (B_d) des deux dérivés carbonylés non isolés.

(*) Séance du 8 mars 1965.

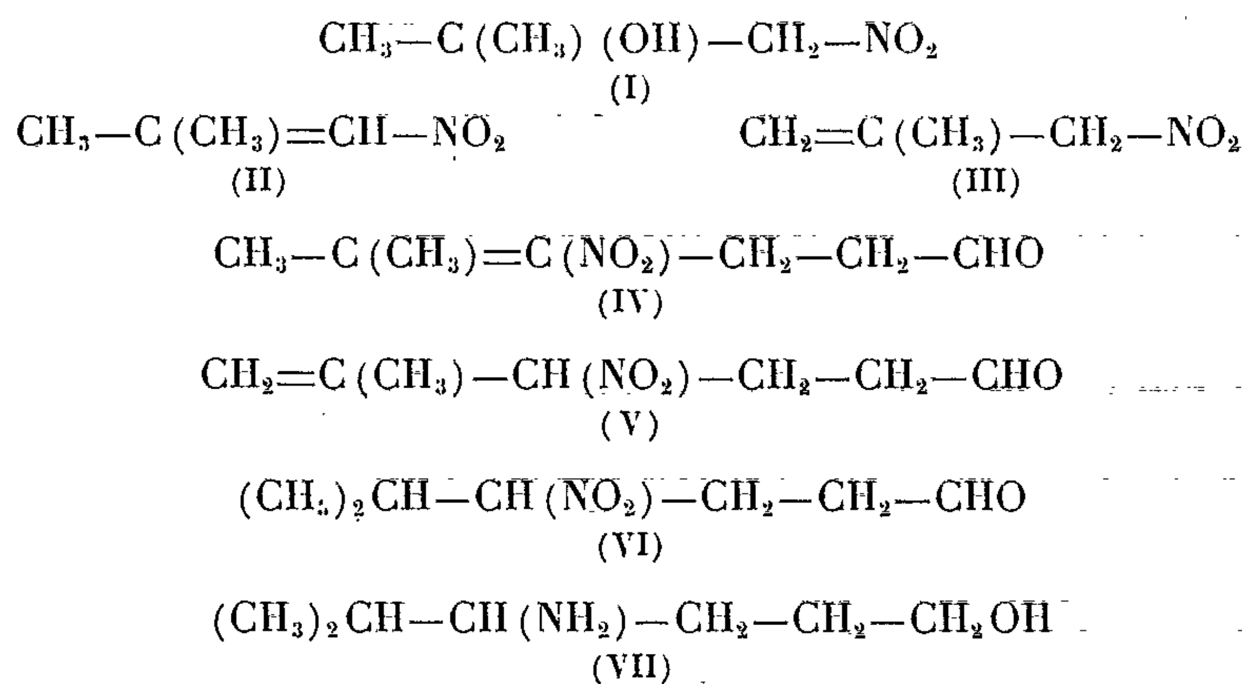
(1) S. B. Needleman et M. C. Chang Kuo, *Chem. Rev.*, 62, 1962, p. 406.
(2) S. Watanabe et K. Suga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, (11), 1963, p. 1495-1502.
(3) H. Dreyfus, U. S. Patent n° 2.434.313 ; *Chem. Abst.*, 42, 1948, p. 2986.
(4) G. Le Guillanton, O. Riobé et M. Lamant, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1993.
(5) B. T. Gillis et P. E. Beck, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1388.

(Laboratoire de Chimie organique II,
Faculté libre des Sciences, B. P. n° 858, *Angers, Maine-et-Loire.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation thermique entre nitroalcènes et l'acroléine.* Note (*) de MM. **Michel Bourillot** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation thermique entre nitroalcènes et l'acroléine conduit à un mélange d'aldéhydes nitrés éthyléniques.

La pyrolyse d'un acétate de nitroalcanol tel que celui du méthyl-2 nitro-1 propanol-2 (I), selon les conditions opératoires de ([1]), conduit à un mélange de 82 % de méthyl-2 nitro-1 propène-1 (II) et de 18 % de méthyl-2 nitro-1 propène-2 (III), séparables par distillation à la colonne à bande tournante et identifiables par leurs spectres infrarouges et par leurs spectres de R. M. N. Mais, le chauffage du nitroalcène conjugué (II), dans les conditions expérimentales utilisées pour la condensation avec l'acroléine (chauffage en solution toluénique durant 6 h en autoclave vers 110°), conduit à une isomérisation en nitroalcène non conjugué (III). Le mélange obtenu contient en effet 75 % de (II) et 25 % de (III). Cette isomérisation est équilibrée puisque le chauffage de (III) pur donne aussi un mélange final de 65 % de (III) et de 35 % de (II).



Cette isomérisation, signalée en milieu alcalin ([1]), ne semble pas avoir été observée dans les conditions opératoires indiquées. L'étude cinétique de cette réaction est actuellement entreprise.

Le chauffage d'un mélange (II) + (III) ou d'un nitroalcène pur tel que (II) avec l'acroléine donne sensiblement les mêmes proportions en aldéhydes du type (IV) et (V), soit respectivement de 20 et 80 %. Les composés (IV) et (V) sont inséparables par distillation mais identifiables par leurs spectres infrarouges et leurs spectres de R. M. N. On observe, en effet, en infrarouge les bandes dues au groupement NO_2 conjugué (1515-1360 cm^{-1}) et non conjugué (1550 et 1380 cm^{-1}), la bande due au groupement vinyle vers 925 cm^{-1} et la bande du groupement

carbonyle non conjugué vers 1725 cm^{-1}. Cette structure aldéhydique non conjuguée est confirmée par le spectre ultraviolet de la semicarbazone obtenue ($\lambda_{max} = 229$ mμ, $\varepsilon_{max} = 12\,000$) et par le spectre de R. M. N. (référence T. M. S.) du mélange (IV) + (V). Ce spectre de R. M. N. montre en effet pour (V) : trois protons du CH_3 vers $1,80.10^{-6}$ (triplet; J = 1,3 c/s); deux protons éthyléniques vers $5,18.10^{-6}$ (quadruplet; J = 1,3 c/s) dus au groupement $CH_2{=}\overset{|}{C}{-}$ et un proton du carbone porteur du groupement NO_2 vers $4,96.10^{-6}$ (triplet; J = 6,5 c/s); quatre protons des groupements $-CH_2-$ en 2 et 3 vers $2,45.10^{-6}$ (multiplet) et le proton aldéhydique vers $9,66.10^{-6}$ (triplet; J = 0,7 c/s). Le composé (IV) est identifié dans le mélange par les protons des deux groupements méthyle vers $1,91.10^{-6}$ (singulet). Le dosage de (IV) et (V) par R. M. N. confirme les estimations obtenues par chromatographie en phase gazeuse (silicone rubber SE 30).

La structure des aldéhydes (IV) et (V) est enfin prouvée par synthèse. L'addition du méthyl-2 nitro-1 propane sur l'acroléine en milieu alcalin donne (VI) dont la semicarbazone est identique à celle obtenue à partir du mélange (IV + V) après réduction catalytique sur noir de palladium. D'autre part, le méthyl-5 amino-4 hexanol-1 (VII), préparé par hydrogénation catalytique du mélange (IV + V) est identique à l'aminoalcool obtenu par réduction de (VI). La structure de (VII) est confirmée par R. M. N.

L'étude de cette condensation thermique est actuellement poursuivie en vue d'établir, d'après les résultats cinétiques de l'isomérisation des nitroalcènes, le mécanisme réactionnel qui peut correspondre à une addition de type Michaël ou à une cycloaddition, suivie d'une transposition en nitroaldéhydes éthyléniques.

Méthyl-2 nitro-1 propène-1, $C_4H_7NO_2$ (II), $É_{17}$ 64°; d_4^{25} 1,021; n_D^{25} 1,4328. *Spectre R. M. N.* : six protons des groupements méthyle vers 1,93 et $2,21.10^{-6}$ (doublets; J = 1,5 c/s) et un proton éthylénique vers $6,92.10^{-6}$ (septuplet; J = 1,5 c/s).

Méthyl-2 nitro-1 propène-2, $C_4H_7NO_2$ (III), $É_{17}$ 45°; d_4^{25} 1,048; n_D^{25} 1,4702. *Spectre R. M. N.* : trois protons du groupement méthyle vers $1,84.10^{-6}$ (triplet; J = 1 c/s); deux protons du $-CH_2-$ porteur de NO_2 vers $4,89.10^{-6}$ (singulet) et deux protons éthyléniques vers $5,18.10^{-6}$ (quadruplet; J = 1 c/s).

Méthyl-5 nitro-4 hexène-4 al et méthyl-5 nitro-4 hexène-5 al, $C_7H_{11}NO_3$ [(IV) et (V)], $É_1$ 84°. *Semicarbazone de* (V), F 107° (alcool); *dinitro-2.4 phénylhydrazone de* (V), F 119° (alcool).

Méthyl-5 nitro-4 hexanal, $C_7H_{13}NO_3$ (VI), $É_1$ 80°. *Semicarbazone*, F 159° (alcool).

Méthyl-5 amino-4 hexanol-1, $C_7H_{17}NO$ (VII), $É_{0,8}$ 77°; n_D^{25} 1,4573. *Spectre R. M. N.* : deux groupements méthyle sous forme de deux doublets (J = 6,5 c/s) vers 0,86 et $0,89.10^{-6}$; quatre protons portés par les

carbones 2 et 3 vers $1,45.10^{-6}$ (multiplets); le proton du —CH— porteur du groupement NH_2 vers $2,45.10^{-6}$ (multiplet); deux protons portés par le carbone 2 voisin de la fonction alcool primaire vers $3,41.10^{-6}$ (triplet; J = 5 c/s) et les trois protons des groupements OH et NH_2 vers $2.88.10^{-6}$ (singulet).

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) H. SHECHTER et J. SHEPERD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3617.

(Laboratoire de Chimie organique,
École Supérieure de Chimie industrielle de Lyon,
93, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés* NN′-*diarylés de l'hexaméthylène diamine par action du nickel de Raney sur des diimines thiophéniques.* Note (*) de MM. **Paul Pastour** et **Christian Barrat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrogénation désulfurante par le nickel de Raney des diimines obtenues par action des amines aromatiques sur le diformyl-2.5 thiophène est une voie d'accès commode aux NN′-diaryl-hexaméthylène-diamines. Une hydrogénation inattendue d'un noyau aromatique a été observée avec le dérivé de l'α-naphtylamine.

L'un de nous [1] a décrit un certain nombre de diimines thiophéniques résultant de la condensation d'amines aromatiques avec le thiophène dicarboxaldéhyde-2.5.

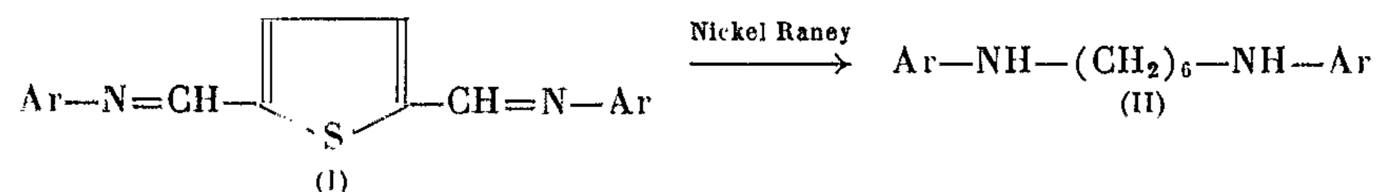
Nous avons traité ces diimines par le nickel de Raney préparé selon Adkins et Billica [2]; ce nickel contient environ 120 ml d'hydrogène par gramme et il peut être conservé une semaine dans l'alcool absolu ou le benzène anhydre.

Les diimines sont solubilisées dans des solvants anhydres, le dioxanne, l'éthanol, le benzène, choisis en fonction de la solubilité de la diimine traitée. Le nickel de Raney est ajouté par petites quantités en 30 mn; pour 5 g de diimine on utilise 30 g de nickel et 75 ml de solvant; le mélange est porté à reflux 5 à 6 h.

Le liquide se décolore au bout de 1 h environ. Ce temps peut augmenter jusqu'à 1 h 30 mn si la diimine est peu soluble dans le solvant utilisé.

On extrait le produit hydrogéné et désulfuré par évaporation du solvant. On en récupère par traitement à l'éther du nickel.

La réaction permet la désulfuration et l'hydrogénation des doubles liaisons des diimines selon la réaction



Les radicaux aryles des diimines (I) traitées sont le phényle, le *p*-tolyle, le *m*-tolyle, le *p*-méthoxyphényle, le β-naphtyle, le *p*-éthoxyphényle et le tétrahydro-5.6.7.8 naphtyle-1.

Les quatre premières diimines ont déjà été signalées [1] et nous avons en plus préparé les trois dernières dont nous précisons dans le tableau I les caractéristiques.

TABLEAU I.

Ar— de (I).	Couleur.	F (°C).	Formules.	Analyse. Calculé %. C.	H.	N.	Trouvé %. C.	H.	N.
β-naphtyle.......	Jaune	310	$C_{26}H_{18}N_2S$	80,0	4,62	7,18	79,8	4,9	6,9
$(C_2H_5—O)_p$......	»	212	$C_{22}H_{22}N_2O_2S$	69,84	5,82	7,41	70,0	5,6	7,5
—.......	»	150	$C_{26}H_{26}N_2S$	78,4	6,5	7,07	78,5	6,5	6,9

Nous décrivons dans le tableau II les dérivés NN′-diarylés de l'hexaméthylène diamine, Ar—NH—$(CH_2)_6$—NH—Ar (II) obtenus. Les produits sont tous incolores.

TABLEAU II.

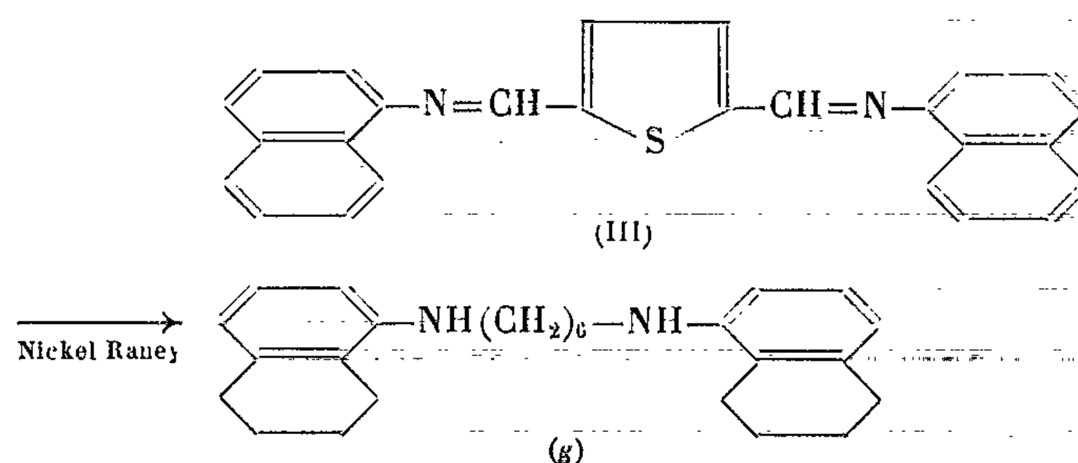
Ar— de (II).	F (°C).	Formules.	Analyse. Calculé %. C.	H.	N.	Trouvé %. C.	H.	N.
(*a*) C_6H_5—........	76	$C_{18}H_{24}N_2$	80,60	8,95	10,45	80,5	8,9	10,3
(*b*) $CH_{3(p)}$—C_6H_4...	93	$C_{20}H_{28}N_2$	81,08	9,46	9,46	80,9	9,6	9,5
(*c*) $CH_{3(m)}$—C_6H_4...	57	$C_{20}H_{28}N_2$	81,08	9,46	9,46	81,1	9,5	9,3
(*d*) CH_3—O—......	96	$C_{20}H_{28}N_2O_2$	73,17	8,53	8,53	73,0	8,4	8,3
(*e*) C_2H_5—O—.....	105	$C_{22}H_{32}N_2O_2$	74,16	8,99	7,87	74,1	8,8	8,1
(*f*) β-naphtyle......	112	$C_{26}H_{28}N_2$	84,88	7,61	7,61	84,6	7,7	7,4
(*g*) —......	107	$C_{26}H_{36}N_2$	82,98	9,57	7,44	82,7	9,7	7,3

Les composés (*a*), (*b*) et (*d*) ont déjà été préparés par d'autres voies : ([3]) pour (*a*), ([4]) pour (*b*), ([5]) pour (*d*).

Nous trouvons, pour la NN′-bis-(*p*-tolyl)-hexaméthylène-diamine un point de fusion de 93°C contre 90 à 92°C dans la littérature.

Nous avons obtenu la NN′-bis-(tétrahydro-5.6.7.8 naphtyl-1)-hexaméthylène-diamine (*g*) en traitant par le nickel de Raney la diimine préparée par action du diformyl-2.5 thiophène sur la tétrahydro-5.6.7.8 naphtylamine, ce qui est normal.

Mais on l'obtient également en traitant de la même façon la diimine préparée avec l'α-naphtylamine ([1]). On a donc ici un exemple d'hydrogénation d'un noyau aromatique par le nickel de Raney :



L'identification des produits obtenus par les deux voies que nous venons d'indiquer nous confirme la structure du composé résultant de la réduction de (III). Ce sont les noyaux non porteurs de la fonction amine qui sont hydrogénés.

Le spectre de R. M. N. [9] nous permet également d'opter en faveur de la structure (*g*). On dénombre en effet 12 protons aromatiques : si les noyaux hydrogénés avaient été ceux qui portent la fonction amine, on en aurait trouvé 16. De même, on dénombre 16 protons méthyléniques cyclaniques; on en aurait trouvé 12 dans l'autre cas.

Les détails expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) M. Vaysse et P. Pastour, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2657.
(2) H. Adkins et R. Billica, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 695.
(3) S. Braun, *Ber.*, 43, 1910, p. 2859.
(4) J. Billman et R. Caswell, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 104.
(5) C. R. Fuson et H. O. House, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5745.
(6) M. Faidutti, J. Chopin et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 349.
(8) L. A. Gugliemelli et H. L. Mitchell, *J. Agric. Food Chem.*, 6, 1958, p. 126.
(9) Dû à M. Basselier.

(*I. N. S. de Chimie industrielle*
et *Faculté des Sciences de Rouen*,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

MINÉRALOGIE. — *Mesure d'âges absolus de zircons du Hoggar (Sahara central) par la méthode uranium/plomb* [1]. Note (*) de M. **Claude Lay**, Mme **Dolly Ledent** et M. **Norbert Grögler**, présentée par M. Jean Wyart.

Cette Note fait suite à une Note précédente [2], qui portait principalement sur la détermination d'âges de minéraux et roches du Hoggar par la méthode Sr/Rb. Ces premiers résultats nous avaient donné à penser que le programme devait être poursuivi en appliquant la méthode Pb/U aux zircons. Parmi les conclusions auxquelles nous étions arrivés dans cette première Note, rappelons : 1° l'existence d'un événement ancien dont la limite jeune se situe vers 1800 M. A. (granite migmatitique d'Ouallen-muscovite de l'échantillon 1192); 2° l'existence probable d'une phase tectonique d'importance régionale qui se serait déroulée entre 550 et 650 M. A. (roche totale et zircon du granite de Tin Touafa). La nouvelle série de mesures, qui fait l'objet de la présente Note, a été effectuée sur des zircons appartenant aux mêmes roches que celles étudiées précédemment. Les résultats obtenus tendent à confirmer et à préciser les conclusions provisoires énoncées ci-dessus.

Méthodes utilisées. — Les mesures de concentration en plomb et uranium ont été faites par dilution isotopique et spectrométrie de masse en utilisant des techniques similaires à celles décrites par G. R. Tilton et coll. [3]. Les constantes utilisées sont celles de la table de L. R. Stieff et coll. [4]. La marge d'erreur affectant la valeur de l'âge $^{207}Pb/^{206}Pb$ tient compte d'une incertitude raisonnable sur la composition isotopique du plomb commun de correction.

Résultats géochronologiques. — Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau I. L'utilisation du graphique « concordia » [5] montre que tous les âges, sauf Ouallen 1191, s'alignent sur une courbe de diffusion (pouvant être assimilée à une droite) qui recoupe « concordia » à sa partie supérieure entre 600 et 650 M. A. L'intersection inférieure est imprécise; les points se situent, pour la plupart, vers le haut de la courbe de diffusion. Une telle disposition des points expérimentaux s'observe pour des zircons de même âge qui ont perdu du plomb soit d'une manière épisodique, soit d'une manière continue (Tilton, 1960; Wasserburg, 1963). Quel que soit le mécanisme invoqué pour la perte de plomb, l'intersection supérieure de la courbe de diffusion avec « concordia » fixe l'âge de cristallisation des zircons.

Le zircon d'Ouallen 1191, discordant, est le seul échantillon que nous possédions pour les formations les plus anciennes. Il est par conséquent impossible de déterminer d'une façon univoque son âge de cristallisation en appliquant la méthode graphique de la courbe de diffusion. La discordance des âges Pb/U permet seulement de dire que l'âge réel du zircon se situe entre deux limites :

— Si l'on admet l'hypothèse d'une perte de plomb épisodique consécutive à l'existence de la phase tectonique de 600-650 M. A., l'intersection de la courbe de diffusion se situe entre 2 400 et 2 600 M. A.

TABLEAU I.

Références.	Minéral.	$\frac{Rb}{Sr}$.	$\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}$.	$\frac{^{206}Pb}{^{238}U}$.	$\frac{^{207}Pb}{^{235}U}$.	Observations.
Granite de Nazoubir 522 (7°28′15″-23°53′)	Biotite	530 ± 35	–	–	–	Probabl. syntec. pharusien
	Zircon	–	625 ± 30	545 ± 15	565 ± 15	
Granite de Nazoubir 523 (7°25′30″-23°50′50″)	Zircon	–	650 ± 30	515 ± 15	540 ± 15	Id.
Granite de Tin Touafa 1808...	Biotite	525 ± 15	–	–	–	Syntectonique pharusien
	Roche totale	510 ± 100		–	–	
	Zircon (*)	–	590 ± 40	355 ± 15	390 ± 20	
Granite de Tinnirt 2048.......	Biotite	520 ± 25	–	–	–	Id.
	Zircon	–	610 ± 30	410 ± 15	440 ± 15	
Granite de Fort-Laperrine 3407 (5°48′30″-22°20′45″)	Biotite	700 ± 35				Granite d'Anfeg. (Sugg.)
	Zircon	–	635 ± 30	595 ± 15	600 ± 15	
Granite de Fort-Laperrine 3410 (O. Tidébirène)...........	Biotite	635 ± 30		–	–	Id.
	Zircon	–	630 ± 30	505 ± 15	525 ± 15	
Granite de Fort-Laperrine 3405 (5°11′45″-22°56′20″).......	Muscovite	540 ± 40	–	–	–	Granite de Torsournine (Sugg.)
	Biotite	445 ± 30			–	
	Zircon	–	665 ± 30			
Granite de Fort-Laperrine 3406 (5°10′45″-22°54′05″).......	Biotite	545 ± 15				Id.
	Zircon	–	655 ± 30	530 ± 15	555 ± 15	
Granite d'Ouallen 1191 (1°48′15″-24°06′)	Biotite	745 ± 35			–	Granite migmatitique (pharusien?)
	Zircon	–	1885 ± 80	1100 ± 30	1395 ± 35	

(*) Ages recalculés pour tenir compte d'une variation du facteur de correction de masse.

— Si la perte de plomb est récente (volcanisme tertiaire ou quaternaire ?), l'âge $^{206}Pb/^{207}Pb$ de 1885 M. A. est très proche de l'âge réel de cristallisation du zircon.

Rappelons que la muscovite de l'échantillon d'Ouallen 1192 a donné un âge Rb/Sr de 1795 M. A. (¹). D'autre part, Eberhardt et coll. (²) ont mesuré sur une biotite suggarienne de la zone à faciès In Ouzzal, un âge Rb/Sr de 1730 M. A. et A/K de 1820 M. A.

Conclusions. — Ces mesures effectuées sur zircons, rapprochées des résultats précédemment obtenus sur les mêmes roches par la méthode Rb/Sr, permettent de situer dans le temps deux « événements » géologiques distincts, tous deux précambriens, conformément à l'idée générale basée sur les observations de terrain :

1° La formation de granites syntectoniques auxquels on peut attribuer un âge minimal de 600 à 650 MA (granites de Nazoubir, Tin Touafa, Tinnirt et Fort-Laperrine).

2° Une migmatitisation, aboutissant à un faciès granitique, dont l'âge des zircons peut être compris entre 1900 et 2 600 M. A. selon le schéma envisagé pour expliquer la perte de plomb (granite d'Ouallen). L'unique échantillon étudié jusqu'à présent ne permet pas d'en dire plus.

Nos données géochronologiques obtenues sur les granites syntectoniques de Nazoubir, Tin Touafa et Tinnirt sont en bon accord avec la géologie de terrain qui rattache ces granites au cycle pharusien, le plus jeune des deux cycles définis par Kilian et Lelubre.

Par contre, il apparaît difficile de concilier les interprétations des données géochronologiques obtenues sur les granites syntectoniques de Fort-Laperrine et sur le granite migmatitique d'Ouallen avec l'interprétation des observations de terrain dans leur état actuel.

Les granites de Torsournine (Fort-Laperrine 3405-3406) et d'Anfeg (Fort-Laperrine 3407-3410) sont jusqu'à présent considérés comme intimement liés à la migmatitisation suggarienne. Les données géochronologiques semblent les rattacher plutôt au plus jeune des deux événements cités plus haut.

Le granite d'Ouallen est cartographié comme affleurant en pays pharusien alors que d'après les âges de la muscovite et des zircons, il aurait cristallisé 1500 à 2 000 M. A. avant les granites de Fort-Laperrine. On peut envisager l'hypothèse suivant laquelle le granite d'Ouallen appartiendrait à un panneau suggarien en pays pharusien. Ceci rendrait compte du rajeunissement constaté sur l'âge de la biotite de l'échantillon Ouallen 1191.

Le petit nombre d'échantillons datés jusqu'à présent ne permet pas de conclusion définitive. Le travail devrait être poursuivi par des mesures complémentaires sur de nouveaux échantillons judicieusement prélevés.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide financière des organisations suivantes : l'Organisation technique de mise en valeur des richesses du Sous-Sol Saharien (Alger), le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (Paris), l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires de Belgique (Bruxelles), le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Université de Berne, Institut de Physique).

(2) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3188.

(3) *Trans. Amer. Geophys. Union*, 38, 1957, p. 360-371.

(4) *Geological Survey*, Professional paper 334-A, 1959.

(5) *Trans. Amer. Geophys. Union*, 37, 1956, p. 320-326.

(6) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1126.

(Institut Interuniversitaire des Sciences nucléaires de Belgique, Université libre, avenue Franklin-Roosevelt, Bruxelles.)

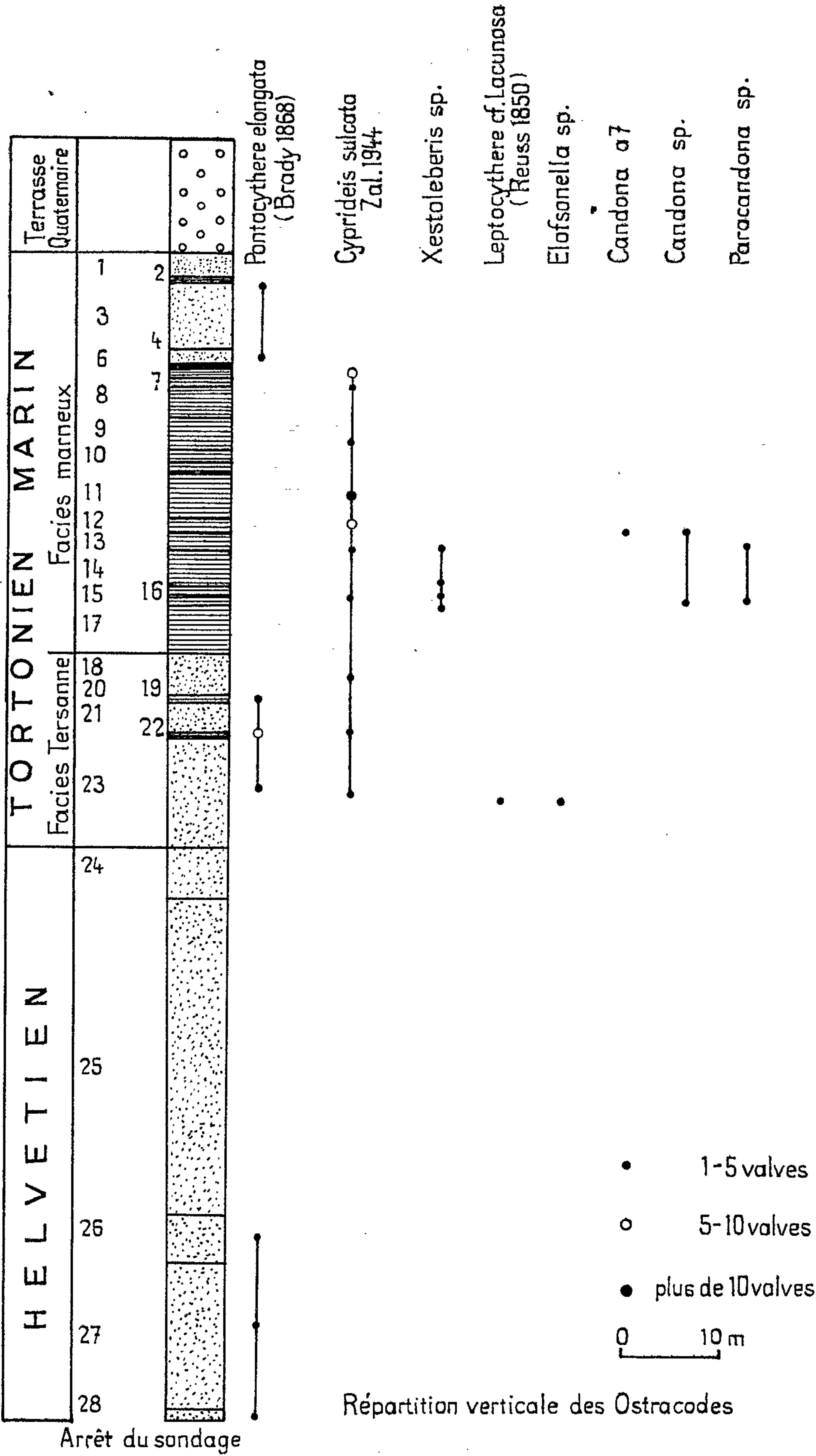
STRATIGRAPHIE. — *Présence d'une faune d'Ostracodes marins dans les marnes et sables du Miocène supérieur de la région d'Ambérieu-en-Bugey (Ain).* Note (*) de MM. **Gilles Carbonnel** et **Gérard Demarcq**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La partie de la vallée de l'Ain près d'Ambérieu-en-Bugey montre sur ses versants des marnes et des sables miocènes, relai intéressant entre les lambeaux de la bordure Bresse-Jura et les collines mollassiques du Lyonnais et du bas Dauphiné. En surface, malgré la rareté des affleurements, on reconnaît actuellement deux faciès superposés. A la base règnent sur une grande épaisseur des sables mollassiques « vindoboniens »; leur partie supérieure (20 m) a livré à Jujurieux quelques espèces marines de la faune des sables de Tersanne [Boistel, *in* G. Demarcq ([1])]. Au-dessus prédominent des marnes grises sableuses, à bancs ligniteux, sur une épaisseur minimale de 80 m; elles étaient considérées jusqu'à présent comme représentant le Tortonien *s. l.* moyen fluvio-lacustre [G. Demarcq, 1962 ([1])].

La présente étude modifie et précise nos connaissances sur le faciès et l'âge de ces formations. Elle a été rendue possible grâce à l'implantation récente (octobre 1963) d'un sondage près d'Ambérieu-en-Bugey. Ce sondage est situé à 2 km au Nord du carrefour Jean de Paris à Ambérieu et à une distance de 180 m à l'Ouest de la R. N. 75 (coordonnées Lambert : $x = 832{,}76$, $y = 112{,}86$, $z = 254$). La coupe des terrains traversés par ce sondage est donnée dans le diagramme ci-joint. Nous avons procédé à un prélèvement pour chacun des niveaux lithologiques rencontrés. Huit des 28 prélèvements se sont révélés stériles. Sur les 20 prélèvements restants, l'un de nous (G. C.) a pu observer la présence de neuf genres d'Ostracodes répartis en 10 espèces. Certains niveaux sur toute la hauteur de la coupe renferment en plus des Foraminifères non remaniés.

Le genre *Elofsonella* était jusqu'à présent considéré comme Pleistocène [Van Morkhoven ([2])]. Sa présence ici confère à ce genre une extension stratigraphique plus grande, puisqu'il serait déjà représenté dès le Miocène. Cette observation n'est pas isolée. L'un de nous (G. C.) en a récemment observé en grande abondance dans la partie supérieure du Tortonien marin de la région de Visan (Vaucluse).

Il ressort également de l'analyse de la faune que 41 % de la population totale sont représentés par des stades larvaires. Cette observation semblerait dénoter des conditions de milieu quelque peu défavorables se superposant à une meilleure conservation des valves dans les milieux marneux.



Répartition verticale des Ostracodes

Effectué chez *Pontocythere elongata* (Brady) et *Leptocythere* cf. *lacunosa* (Reuss), le traitement des valves par l'acide chlorhydrique dilué à quelques pour-cent n'a révélé que des traces de chitine.

Le tableau de répartition verticale des espèces observées dans le sondage montre un remplacement de la faune des niveaux inférieurs (26-28), par une seconde association répartie entre les niveaux 7 à 23; à celle-ci succèdera à son tour une nouvelle faune dans les niveaux supérieurs (2-4). Il est particulièrement important de noter qu'on retrouve à Tersanne, dans des formations sableuses de la partie supérieure du Tortonien marin, la même association qu'au niveau 23 de ce sondage, avec les espèces *Leptocythere* cf. *lacunosa* (Reuss), *Pontocythere elongata* (Brady).

La présence de cette dernière espèce, forme marine encore actuelle connue du Spitzberg à la Méditerranée, nous renseigne sur les conditions paléobathymétriques, soit entre 50 et 70 m.

Le remplacement de *Pontocythere elongata* (Brady) des niveaux 26-28 par un complexe faunique à prédominance de *Cyprideis* atteste l'évolution d'un bassin marin à salinité normale vers des conditions oligohalines de type estuarien [(3), (4)].

La brusque présence des genres *Candona* et *Paracandona* au niveau 16 est liée à une arrivée d'eau douce en quantité importante, traduite aussi par l'apparition de tubercules phénotypiques sur quelques valves larvaires de *Cyprideis sulcata* Zal. L'acquisition de cette particularité morphologique localisée aux niveaux 13 à 15 sur cinq individus reflète la dessalure du bassin marin amorcée déjà avec son apparition dès le niveau 23. Les conditions estuariennes, limitées aux niveaux 12-15, ne se poursuivent pas : la persistance de *Cyprideis sulcata* Zal., après la disparition des *Candoninæ*, ainsi que la réapparition de *Pontocythere elongata* (Brady) aux niveaux 2 et 4, indiquent un arrêt des apports d'eau douce et un retour à des conditions marines plus franches, analogues à celles qui régnaient dans les niveaux inférieurs.

L'analyse des données écologiques fournies par les Ostracodes a permis de saisir l'existence d'un court épisode saumâtre au sein d'un régime marin littoral caractérisé.

On retrouve, à la partie supérieure des sables « vindoboniens », le faciès des sables de Jujurieux et l'on confirme leur équivalence avec les sables de Tersanne du Tortonien inférieur marin.

Les faciès marneux et marno-sableux superposés ne correspondent pas uniquement au Tortonien moyen fluvio-lacustre; traversés dans ce sondage sur 40 m, ils sont encore à rattacher au Tortonien inférieur marin. Cela prouve, avec mimétisme de faciès, l'extension vers la base des marnes sableuses habituelles au Tortonien fluvio-lacustre.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) G. Demarcq, *Étude stratigraphique du Miocène Rhodanien* (*Thèse*, Paris, 1962, n° 4723, I, II, p. 425, *fig.* 55).

(2) F. P. C. M. Van Morkhoven, *Post Paleozoic Ostracoda*, Elsevier, New-York, 1962, I, p. 204, *fig.* 79, tabl. I; II, p. 478, *fig.* 763.

(3) G. Demarcq, G. Carbonnel et G. Truc, *Sur l'existence d'indicateurs marins, dans le Tortonien fluvio-lacustre de la moyenne vallée du Rhône* (*Congrès Soc. Sav.*, Lyon, avril 1964, p. 12, tabl. II).

(4) N. Grekoff, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, 1956, p. 95, *pl.* 16, *fig.* 406.

(*Faculté des Sciences de Lyon, Département des Sciences de la Terre, 86, rue Pasteur, Lyon, 7e.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Propriétés de l'asthénosphère déduites du soulèvement post-glaciaire et application possible aux ondes de surrection.* Note (*) de M. **Louis Lliboutry**, présentée par M. Jean Coulomb.

En assimilant l'asthénosphère à la couche à diminution de vitesse des séismologues et dans le modèle du plastique parfait, sa cission effective critique est d'une vingtaine de bars. On examine à quelle condition les ondes de surrection responsables des nappes de charriage peuvent être assimilées à des ondes de crue dans l'asthénosphère.

La théorie classique du soulèvement post-glaciaire, faite par Haskell ([6]), assimile le manteau à un demi-espace indéfini et ayant une viscosité indépendante des contraintes, constante et uniforme. Dans ces conditions l'enfoncement ζ d'un point et sa vitesse de soulèvement $v = -(\partial\zeta/\partial t)$ sont données par des intégrales de Fourier ou similaires. En ne conservant, comme Vening Meinesz, que la fréquence la plus abondante, on trouve comme loi de soulèvement une exponentielle décroissante, soit v proportionnel à ζ, ce qui est contredit par les faits (*fig.* 1). De plus, pour le problème plan (indlandsis en forme de bande très longue, de largeur 2 L), la constante de temps est inversement proportionnelle à L, ce qui est également faux, comme l'ont noté Crittenden et Takeuchi.

Ce dernier, comme Niskanen, préfère adopter la théorie de Van Bemmelen et Berlage ([1]), qui conduit, au centre du soulèvement, à v proportionnel à ζ^3. Ces auteurs admettent que ζ satisfait à l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial\zeta}{\partial t} = \mathrm{D}\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}. \tag{1}$$

On tire des données de Gutenberg ([5]) : $\mathrm{D} = 20\ \mathrm{km}^2/\mathrm{an}$.

Cette équation exprime tout simplement la conservation du volume pendant le fluage d'une couche d'épaisseur h, à condition que le débit par unité de largeur, soit q, ne soit fonction que des valeurs au point considéré de h et de $\partial h/\partial x = -\alpha$. La conservation de volume conduit en effet à l'équation ([7]) :

$$\frac{\partial\zeta}{\partial t} = -\frac{dc}{dx}\zeta - \left(c - \frac{d\mathrm{D}}{dx}\right)\frac{\partial\zeta}{\partial x} + \mathrm{D}\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}, \tag{2}$$

avec :

$$c = \left(\frac{\partial q}{\partial h}\right)_0, \qquad \mathrm{D} = \left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_0, \tag{3}$$

c est la vitesse des ondes de crue, qui est nulle si au départ l'asthénosphère était en équilibre.

La couche mobile ne peut pas être superficielle, comme l'ont supposé Van Bemmelen et Berlage. Elle doit se trouver en profondeur : c'est l'*asthénosphère* des géologues. Nous l'assimilerons à la couche à diminution de vitesse des séismologues, située entre 100 et 200 ou 250 km de

profondeur. Il est admis que dans cette couche température est voisine du point de fusion. Nous ferons l'hypothèse que l'asthénosphère se trouve rigoureusement au point de fusion de son minerai le plus abondant, à la façon d'un glacier tempéré, et que de ce fait ses propriétés de fluage y sont les mêmes partout ([7]). Si sa viscosité est newtonienne, on démontre facilement que

$$D = \frac{\rho g h^3}{12 \eta}. \tag{4}$$

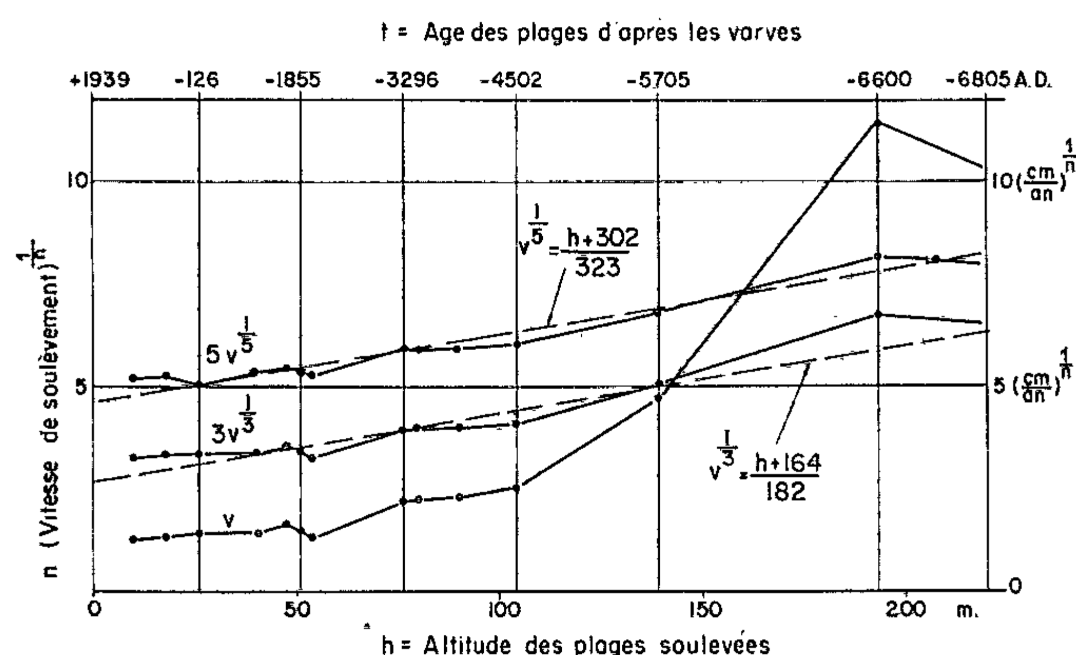


Fig. 1. — Vitesses de soulèvement obtenues par interpolation parabolique :

$$v = -\frac{dh}{dt} \approx -\frac{\Delta t \dfrac{\nabla h}{\nabla t} + \nabla t \dfrac{\Delta h}{\Delta t}}{\Delta t + \nabla t}.$$

Calcul d'après les données de Lidén relatives à l'embouchure de l'Angerma ($\varphi = 62°8$; $\lambda = 18°0$).

En prenant $\rho g = 360$ bar/km et $h = 100$ à 150 km, on obtient

$$\eta = (1,5 \text{ à } 5,1).10^6 \text{bar.an} = (0,5 \text{ à } 1,6).10^{20} \text{P}.$$

Mais l'existence d'un fort enfoncement périphérique corrélatif du soulèvement post-glaciaire montre que les déformations sont bien plus localisées qu'elles ne le seraient dans le modèle du corps visqueux newtonien : la vitesse d'enfoncement marginale atteint (compte tenu de la montée eustatique du niveau des océans) 1/4 à 1/7 de la vitesse d'émergence maximale, alors que ce serait 1/13 pour un corps visqueux newtonien.

Si nous prenons comme Birch ([2]) l'autre modèle extrême, le corps plastique parfait, le profil des vitesses est donné par la solution classique de Prandtl ([7]), où a est une constante positive :

$$u = u_0 \pm a x + 2a\sqrt{\left(\frac{h}{2}\right)^2 - z^2}. \tag{5}$$

Lors de l'enfoncement consécutif à la formation de l'indlandsis (*fig.* 3), l'écoulement a été extensif sous l'indlandsis [$u_0 = 0$, et signe $+$ dans (5)

et compressif en dehors ($u_0 = a$L et signe — dans (5)]. La continuité pour $x =$ L implique que a soit le même dans les deux régions. L'écoulement se terminera donc pour $x =$ 2L. Lors du soulèvement post-glaciaire c'est l'inverse.

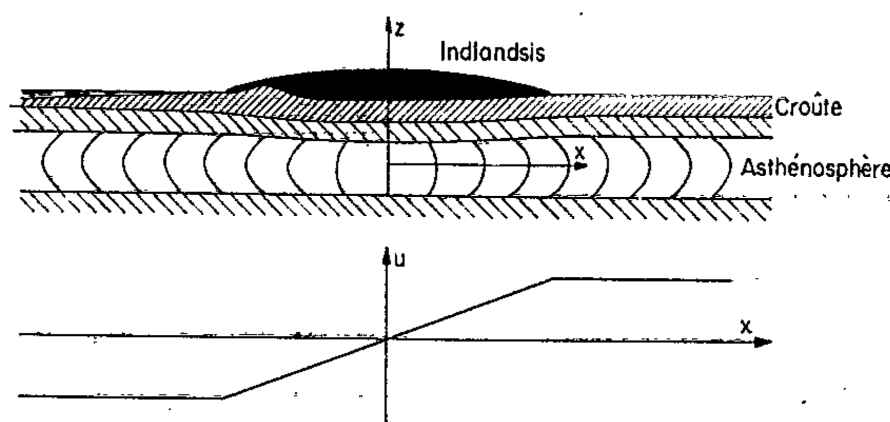


Fig. 2. — Fluage de l'asthénosphère à la suite de la formation d'un indlandsis, dans le modèle du corps visqueux newtonien.

Le seuil de plasticité, ou plus exactement la cission effective critique pour le plastique idéal envisagé, est en conséquence donnée par la relation

$$\tau_c = \frac{\sigma h}{2\text{L}}.$$

En admettant que l'indlandsis au stade de Salpausselkä a eu la même épaisseur moyenne que celui du Groenland actuel, $\sigma = 150$ bars, 2L = 750 km. Comme $h = 100$ à 150 km, $\tau_c = 20$ bars, à 20 % près.

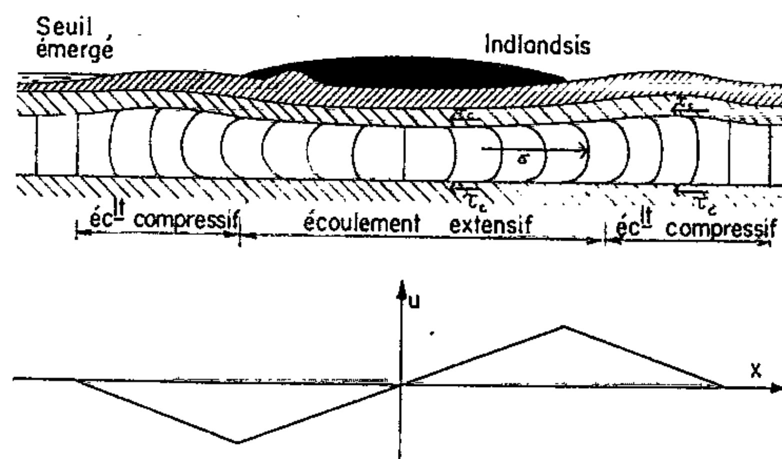


Fig. 3. — Fluage de l'asthénosphère à la suite de la formation d'un indlandsis, dans le modèle du corps plastique parfait.

Revenons aux ondes de crue dans l'asthénosphère, de vitesse c. Elles sont possibles si au départ il y a un certain écoulement, situation qui doit exister lors des phases orogéniques. Des fluctuations dans la remontée de matière chaude, autrement dit dans l'« alimentation » de l'asthénosphère, voit se traduire par des ondes de crue qui iront s'amplifiant là où (dc/dx) est négatif. Cela se produit dans la « zone d'ablation », là où la matière refroidie redescend.

Il est tentant de rapprocher ces ondes de crue des *ondes de surrection* que Debelmas, Glangeaud et autres [(3), (4)] ont postulées pour expliquer

les nappes de charriage alpines. Mais l'onde de crue s'étale, diffuse au cours de son cheminement, à une vitesse que le soulèvement post-glaciaire permet de déterminer. La constante de temps du phénomène varie comme L^2/D, soit comme L^2/h^3. La largeur des Alpes étant comparable à la demi-largeur de l'indlandsis scandinave, les ondes de surrection devraient disparaître en quelques milliers d'années. Il nous faut donc admettre :

a. soit que l'épaisseur *h* de l'asthénosphère est beaucoup plus faible sous un orogène, l'asthénosphère s'écoulant plus vite qu'elle ne se reforme;

b. soit que l'onde de surrection a consisté en réalité en un très grand nombre d'ondes de crue successives, chacune ayant entraîné la nappe de charriage un peu plus loin.

(*) Séance du 22 février 1965.

(¹) V. Bemmelen et Berlage, *Gerlands Beiträge z. Geophysik*, 43, 1934, p. 19.
(²) Birch, dans Judd, *State of stress in the Earth's crust*, Elsevier, 1964, p. 54.
(³) Debelmas, *Geol. Rundschau*, 53, 1963, p. 133.
(⁴) Glangeaud, *Rev. Géog. phys. Géol. dyn.*, 1957, p. 200.
(⁵) Gutenberg, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 52, 1941, p. 721.
(⁶) Haskell, *Physics*, 6, 1935, p. 265, et 7, 1936, p. 56.
(⁷) Lliboutry, *Traité de Glaciologie*, Masson, Paris, 1, 1964 et 2, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire de Géophysique et Glaciologie alpine,*
2, rue Très-Cloîtres, Grenoble, Isère.)

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Probabilité d'apparition des houles dont l'amplitude dépasse une valeur donnée.* Note (*) de M. **Jean Larras**, présentée par M. André Gougenheim.

Le raisonnement conduit à penser que le nombre n de journées où la houle dépasse l'amplitude h_N, au cours d'une période de N journées, est proportionnel à Log n/N. L'analyse de séries d'observations prolongées provenant d'une douzaine de ports le confirme et l'extrapolation des courbes obtenues pour les grandes valeurs de N concorde bien avec ce qu'on croit savoir de la force des tempêtes exceptionnelles aux mêmes lieux.

1. L'exécution, toujours difficile, d'ouvrages à la mer comporterait moins de risques et d'aléas si l'on connaissait l'amplitude maximale que pourrait atteindre la houle à leur emplacement, ou tout au moins la probabilité p pour laquelle la houle peut dépasser une amplitude donnée h pendant le délai assez long durant lequel l'ouvrage sera vraisemblablement utilisé. Mais on ne dispose généralement que de mesures d'amplitude portant sur un petit nombre d'années, et l'on doit transformer les pourcentages mesurés d'apparition de diverses amplitudes dans le passé, en probabilités d'apparition d'une amplitude supérieure, sur de plus longues périodes à venir. Il y faut une extrapolation, et c'est un genre d'opération particulièrement peu sûr lorsqu'il s'agit de prolonger une courbe d'origine purement empirique vers des zones de faible probabilité.

Le risque s'atténue lorsqu'on peut remplacer les courbes empiriques des résultats d'observation bruts par des relations mathématiques qui comportent une certaine justification théorique, et qui s'ajustent suffisamment bien aux résultats d'observation pour éviter de trop grosses erreurs d'extrapolation.

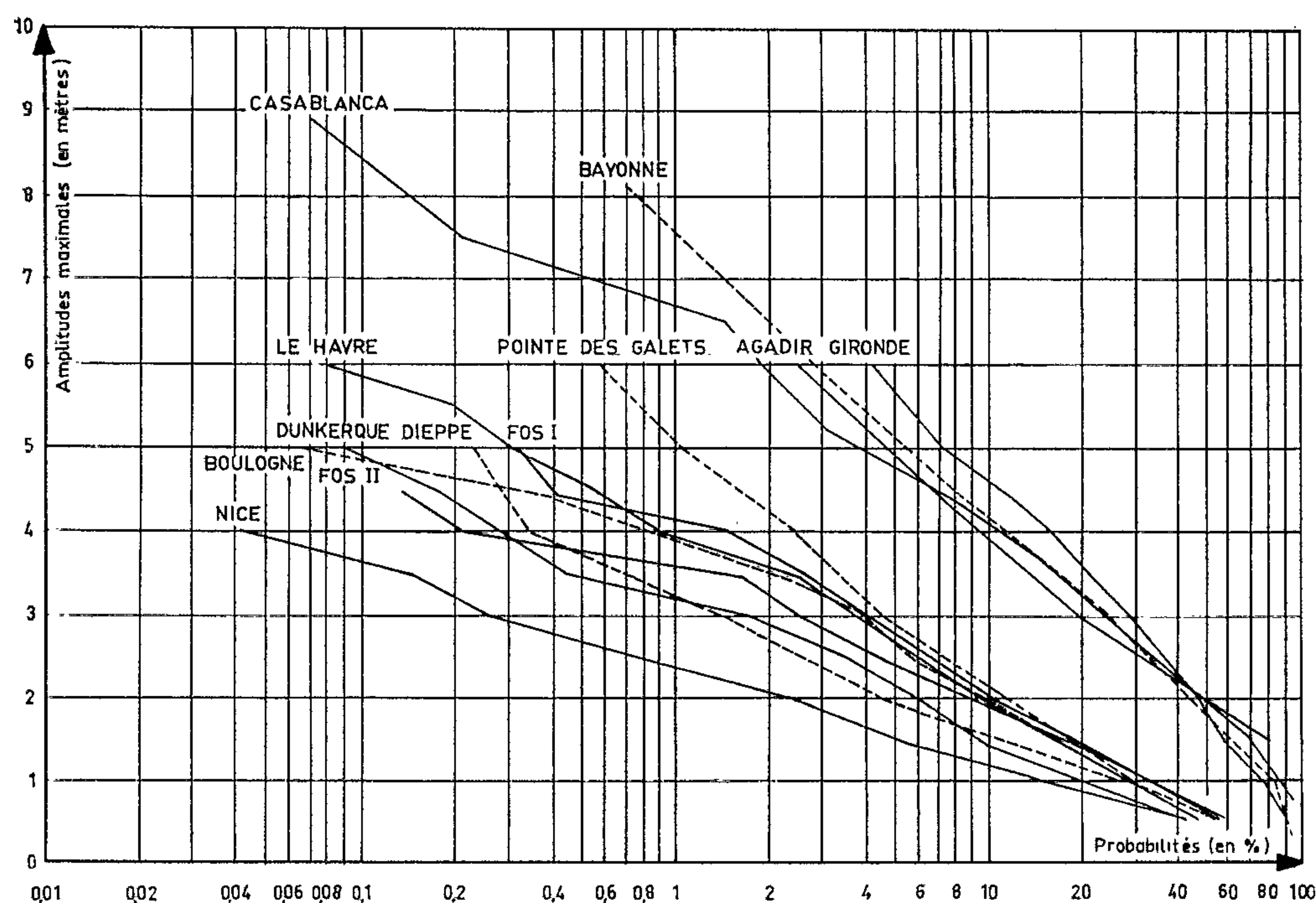
La présente Note expose une première approche du problème dans cette voie, par un raisonnement plus expéditif que parfaitement rigoureux, mais dont les résultats obtenus semblent pouvoir légitimer *a posteriori* l'emploi.

2. Pour les besoins des travaux de génie civil, on détermine pour chaque jour, au point considéré, l'amplitude maximale h atteinte par la houle. En opérant ainsi sur une longue période on peut déterminer pour une série de hauteurs données h_1, h_2, ..., (par exemple 0, 1, 2, 3 m, ...) le nombre de jours n_1, n_2 pour lesquels chacune de ces hauteurs est dépassée.

En divisant ces nombres par le nombre de jours N de la période, on peut considérer que les quantités $p_1 = n_1/N_1$, $p_2 = n_2/N_2$, ... définissent,

avec une approximation d'autant meilleure que N est plus grand, les probabilités d'apparition d'une journée au cours de laquelle les hauteurs h_1, h_2, ... seront dépassées.

A une hauteur h relative à N jours d'observation, on peut donc associer une probabilité p de dépassement de cette hauteur et poser, par suite, $h_N = f(p)$.



D'un autre côté, on admet en hydraulique maritime que l'amplitude de la houle qui résulte de la superposition de deux autres est pratiquement égale à la somme de leurs amplitudes;

$$h = h_a + h_b.$$

Mais, si les trois houles sont considérées pendant des durées équivalentes N et si la superposition des deux composantes ne dépend que du jeu parfaitement libre du hasard, la probabilité p relative à la résultante est égale au produit des probabilités individuelles p_a et p_b des deux composantes. On a donc

$$h_N(p_a p_b) = h_N(p_a) + h_N(p_b),$$

relation vérifiée par la seule fonction logarithmique

$$h_N = A \operatorname{Log} p,$$

où A est une constante dépendant du lieu considéré.

L'amplitude maximale n'obéit donc pas ici à une loi de Rayleigh; il s'agit en effet de deux problèmes distincts : nous considérons seulement les amplitudes maximales relevées au cours de périodes successives et non un ensemble continu de vagues.

La relation est représentée graphiquement dans un système de coordonnées $x = \text{Log}\, p$, $y = h$ par une droite issue du point $p = 1$, $h = 0$.

D'un autre côté, comme $p = n/N$, la relation s'écrit aussi

$$h_N = A \,\text{Log}\, \frac{n}{N};$$

elle rattache à la durée N de la période le nombre n de journées où l'amplitude de la houle dépasse la valeur h_N.

Les amplitudes maximales journalières qu'on relève effectivement à la mer ([1]) confirment la validité de la relation précédente, comme il résulte de la figure jointe. Celle-ci groupe l'ensemble des observations provenant des Services des Travaux Publics d'Agadir (2 915 jours), Bayonne (2 556 jours), Boulogne (627 jours), Casablanca (1350 jours), Dieppe (876 jours), Dunkerque (682 jours), Fos I (888 jours), Fos II (872 jours), la Gironde (474 jours), Le Havre (708 jours), Nice (1145 jours) et Pointe des Galets (1252 jours).

Mais il n'existe pas de distributions logarithmiques du type précédent pour les houles plus organisées qu'aléatoires, comme la « barre » de la côte occidentale d'Afrique qui provient de houles lointaines privées de leurs plus petites composantes amorties au cours de la propagation; c'est ce qu'on retrouve d'ailleurs, mais dans une moindre mesure, pour les houles atlantiques de la figure jointe.

3. La plus grande houle qui peut survenir au cours d'une année correspond à $n = 1$, $N = 365$. On appellera donc houle annuelle h_a celle qui répond à la relation $h_a = A \,\text{Log}\, 1/365$.

De même pour les houles décennales, centenaires, millénaires on aurait des définitions analogues, de sorte que, en éliminant la constante A, il reste

$$\text{Houle décennale} = \frac{\text{Log}\, 3\,650}{\text{Log}\, 365}\, h_a = 1{,}39 \text{ houle annuelle};$$

$$\text{Houle centenaire} = \frac{\text{Log}\, 36\,500}{\text{Log}\, 365}\, h_a = 1{,}78 \text{ houle annuelle};$$

$$\text{Houle millénaire} = \frac{\text{Log}\, 365\,000}{\text{Log}\, 365}\, h_a = 2{,}17 \text{ houle annuelle}.$$

Toutefois, étant donné les durées pratiques des observations, il ne faut pas attribuer une valeur trop précise aux extrapolations conduisant aux houles centenaires et plus encore aux houles millénaires.

En prolongeant les droites moyennes des tracés légèrement anguleux de la figure jointe, on obtient les valeurs suivantes pour les houles décennales et centenaires :

	Décennales (m).	Centenaires (m).
Nice	4,25	5,45
Dunkerque	5,75	7,30
Fos II	5,80	7,40
Dieppe	6,00	7,70
Boulogne	6,50	8,30
Le Havre	7,10	9,10
Fos I	7,25	9,30
Pointe des galets	9,55	12,40
Casablanca	10,25	12,75
Bayonne	12,70	16,00
Gironde	14,05	17,70

L'extrapolation pour les houles centenaires est un peu hasardeuse, mais pour les houles décennales les nombres obtenus concordent bien avec ce qu'on croit savoir de la force des tempêtes exceptionnelles en ces lieux, et justifient par suite dans une certaine mesure les extrapolations de la distribution logarithmique proposée.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) Plus grande amplitude mesurée sur houlographe enregistreur au cours de périodes de fonctionnement de l'appareil s'étendant régulièrement sur 24 h.

(28, *boulevard d'Argenson, Neuilly-sur-Seine.*)

IONOSPHÈRE. — *Essai d'interprétation de quelques sonagrammes obtenus à l'aide des satellites* Alouette 1 *et* Injun 3. Note (*) de MM. **Roger Gendrin** et **Jacques Vigneron**, présentée par M. Jean Coulomb.

On étudie un type nouveau de sifflements reçus à bord des satellites *Alouette* 1 et *Injun* 3. Ils peuvent être interprétés comme résultant de la propagation, dans le mode ordinaire, de l'impulsion atmosphérique originelle, moyennant certaines hypothèses qui sont discutées.

Introduction. — Dans un article récent, Smith et coll [1] ont publié des sonagrammes obtenus à partir de satellites qui font apparaître pour des fréquences inférieures à environ 500 Hz, une double trace dont les prolongements semblent se couper sur l'axe des temps. La première, presque verticale, s'apparente aux sifflements déjà détectés après de faibles parcours à bord de satellites [2]. La deuxième, dont la dispersion est plus importante à mesure que la fréquence augmente, présente une asymptote horizontale pour une fréquence égale à la gyrofréquence des protons au voisinage du satellite.

Les auteurs ont suggéré deux mécanismes pour expliquer un tel phénomène : soit une émission déclenchée par l'éclair, soit la propagation de l'impulsion originelle entre le sol et le satellite. C'est cette dernière hypothèse que nous avons essayé de vérifier. Le seul mode qui convienne est le mode ordinaire qui présente un indice croissant avec la fréquence et tendant vers l'infini pour une fréquence égale à la gyrofréquence des ions positifs, justifiant ainsi qualitativement l'allure des sonagrammes.

Formules. — Nous nous plaçons dans le cas de l'approximation quasi longitudinale. Le champ magnétique est supposé vertical, sa décroissance en fonction de l'altitude étant celle du champ d'un dipôle, les valeurs absolues à 1000 et 1800 km étant fixées par les gyrofréquences observées à bord des deux satellites pour ces altitudes.

L'indice de phase n_φ pour les deux modes s'exprime en fonction des paramètres du milieu (fréquences de plasma et gyrofréquences électronique et ionique) par les formules de la référence [3]. L'indice de groupe n_g s'en déduit aisément et donc le temps de parcours.

Modèle adopté. — Le profil électronique correspond à celui de la référence [4], valable pour les latitudes moyennes. La formule adoptée ne permet d'envisager que l'existence d'un seul ion. Celui-ci ne peut être l'oxygène qui donnerait des fréquences de coupure trop basses ($\sim$ 30 Hz). Il est d'autre part difficile d'utiliser un modèle dans lequel l'ionosphère ne serait constituée que d'ions H^+.

Un compromis consiste à admettre que la propagation indépendante du mode ordinaire n'a lieu qu'à partir de 700 km, altitude à partir de laquelle l'ion H^+ est le seul constituant. La question du transfert de l'énergie entre le niveau du sol et cette altitude sera évoquée dans la discussion.

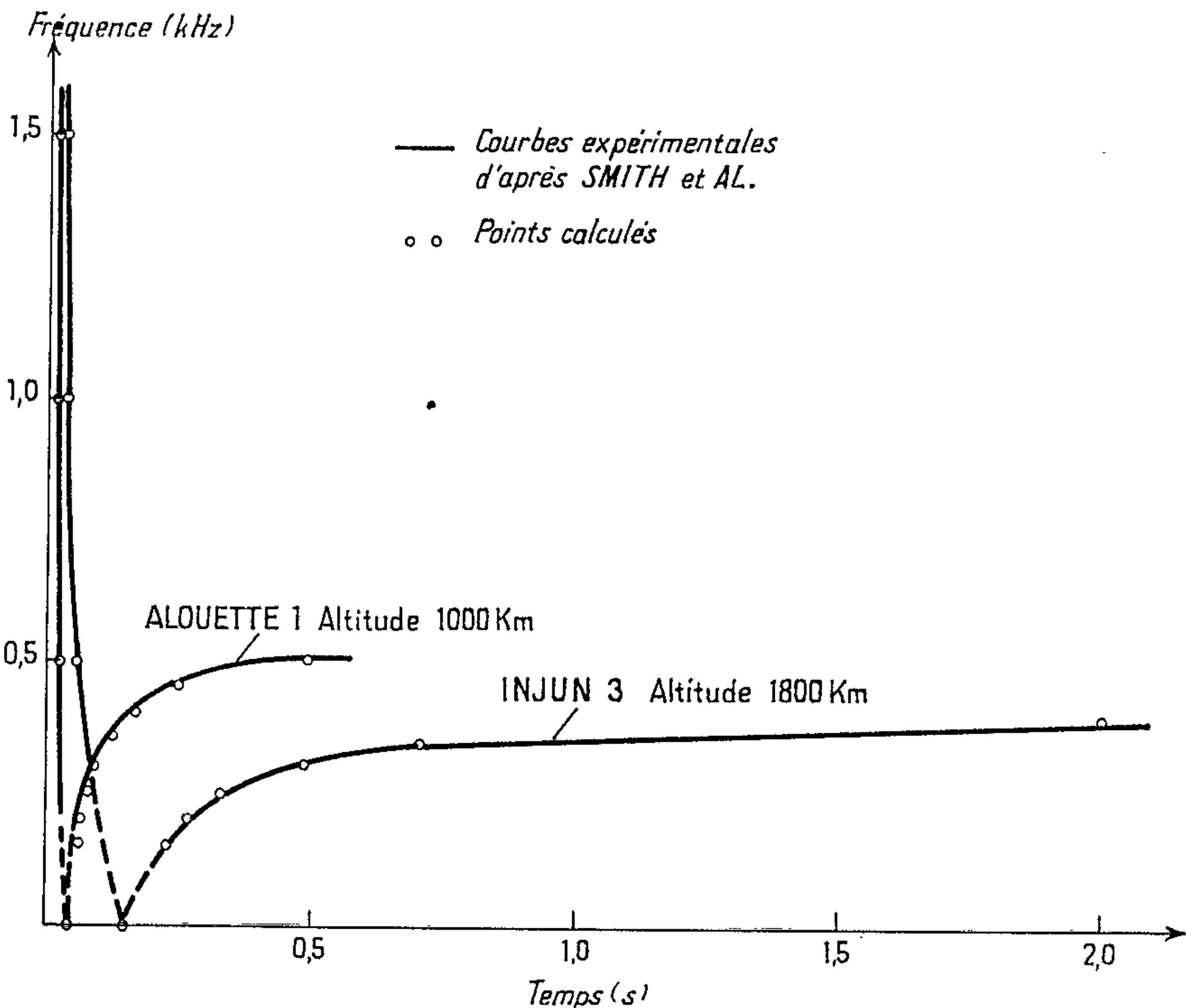
Le tableau suivant donne en fonction des couches adoptées à partir de 700 km la densité électronique et les gyrofréquences des protons.

Altitude de la couche (km)...	700-1000	1000-1200	1200-1400	1400-1700
Densité d'ionisation (cm^{-3})...	$1,5.10^4$	10^4	9.10^3	7.10^3
Gyrofréquence (Hz)..........	580	525	485	430

Résultats. — Les temps de parcours pour les deux modes sont portés sur la figure 1 où l'on remarque la bonne concordance des courbes expérimentales et des chiffres obtenus.

Discussion. — Les calculs sont fondés sur deux hypothèses qu'il est nécessaire de discuter.

1° *La propagation des modes découplés n'a lieu qu'à partir de* 700 km. — On sait que dans un milieu où la densité électronique présente des variations importantes à l'échelle de la longueur d'onde, les deux modes sont fortement couplés ([5]). Ce couplage est susceptible d'assurer le transfert de l'énergie jusqu'à une altitude où les deux modes deviennent à nouveau indépendants par suite de la pénétration dans une région à faible gradient de densité électronique.



On pourrait également voir dans cet effet un argument en faveur de la théorie selon laquelle les sifflements ne seraient pas engendrés directement par les éclairs, mais par les électrons qu'ils projetteraient au-delà de l'ionosphère ([6]).

2° *L'ionosphère à partir de ce niveau est essentiellement constituée d'hydrogène.* — On sait que l'hélium est en fait en proportion non négligeable à ces altitudes ([7]). Mais l'équation utilisée, même étendue au cas de plusieurs ions ([8]), ne permet pas d'expliquer la transparence de l'ionosphère pour toutes les fréquences comprises entre 200 et 500 Hz. Là aussi le traitement ondulatoire rigoureux (« full wave theory ») permettrait d'étendre le calcul dans l'hypothèse plus réelle d'un milieu de composition variable.

CONCLUSION. — Compte tenu de ces réserves, il semble qu'on puisse interpréter les sonagrammes obtenus par la propagation du mode ordinaire. Les dispersions importantes qui sont en jeu se prêteraient plus aisément à la détermination de la composition ionique qu'il n'est possible de le faire avec la partie basse fréquence des sifflements atmosphériques ([9]).

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) R. L. SMITH, N. M. BRICE, J. KATSUFRAKIS, D. A. GURNETT, S. D. SHAWHAN, J. S. BELROSE et R. E. BARRINGTON, *Nature*, 204, 1964, p. 274-275.

([2]) J. C. CAIN, I. R. SHAPIRO, J. D. STOLARIK et J. P. HEPPNER, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 2677-2680.

([3]) J. F. DENISSE et J. L. DELCROIX, *Théorie des ondes dans les plasmas*, Dunod, Paris, 1961, p. 24.

([4]) J. L. DONLEY, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 2058-2060.

([5]) K. G. BUDDEN, *Radiowaves in the Ionosphere*, Cambridge University Press, 1961, chap. 18.

([6]) W. C. HOFFMAN, *Planet. Space Sc.*, 2, 1959, p. 79-81.

([7]) H. A. TAYLOR Jr, L. H. BRACE, H. C. BRINTON et C. R. SMITH, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 5339-5347.

([8]) R. L. SMITH et N. BRICE, *J. Geophys. Res.*, 69, 1964, p. 5029-5040.

([9]) R. GENDRIN, *Whistler Studies of the lower Ionosphere*, in *Electron Density Profiles*, Pergamon Press, 1962, p. 391-403.

(*Groupe de Recherches Ionosphériques,*
Centre National d'Études des Télécommunications,
3, av. de la République, Issy-les-Moulineaux, Seine.)

MYCOLOGIE. — *Influence de l'éclairement sur la croissance et le développement du* Leptosphæria typhæ *Karsten, en culture pure.* Note (*) de M. **Louis Lacoste**, présentée par M. Roger Heim.

Leptosphæria typhæ croît et fructifie sexuellement en milieu liquide. Il a été cultivé, d'une part à l'obscurité totale, d'autre part sous un éclairement de 12 h de lumière alternée avec 12 h d'obscurité. Dans ce dernier cas seulement la reproduction est précoce et abondante. Mais la lumière n'induit la fructification qu'à condition d'être fournie au cours de la phase active de croissance.

Des travaux de Brefeld et surtout de Klebs sur la reproduction des champignons, de nombreux chercheurs ont surtout retenu les notions apportées par ces auteurs sur l'équilibre nutritif nécessaire à la formation des organes reproducteurs. Mais trop souvent on n'a vu dans ces phénomènes que le résultat de l'épuisement du milieu. Or, Klebs lui-même accordait une grande importance à d'autres facteurs tels que les facteurs physiques : lumière, chaleur, pression osmotique. Il considérait la reproduction comme la résultante d'un équilibre interne du mycélium, conditionné par les facteurs externes physiques et nutritifs.

Depuis lors, de nombreuses études physiologiques ont permis de comprendre que si l'équilibre nutritif intervenait dans le processus sexuel, les facteurs physiques : température et lumière, jouaient un rôle primordial dans le déclenchement de la fructification. Ainsi chez les Basidiomycètes, Lakon [1], à la suite de Brefeld, démontrait que la lumière est nécessaire au développement du carpophore de *Coprinus plicatilis* Curt. Plus récemment Madelin [2] a observé que *Coprinus lagopus* fructifiait alors que son thalle végétatif continuait à croître, ce qui semblait indiquer le non-épuisement du milieu de culture. Par ailleurs, il montrait que la lumière appliquée entre le 7e et le 13e jour de culture induisait en 24 h l'apparition des primordiums. Ceux-ci n'apparaissaient que plus tardivement si le milieu de culture était constamment maintenu à l'obscurité. Donc sur un même milieu, avec une même espèce, le stimulus lumineux était capable de déclencher la fructification alors que le milieu n'était pas encore épuisé.

Chez les Ascomycètes, de nombreux travaux ont montré l'action bénéfique de la lumière. *Pyronema confluens*, *Diaporthe phaseolarum*, successivement étudiés par Robinson [3] et Thimnick [4], fructifient abondamment lorsqu'ils sont irradiés. Stevens [5], avec *Glomerella cingulata*, Leach [6], avec *Pleospora herbarum*, ont montré l'importance des radiations ultraviolettes dans la fructification. Par ailleurs, j'ai montré [7] comment *L. acuta*, bien qu'éclairé, ne pouvait de son côté fructifier qu'à basse température, soit 10°C. Par suite, si l'importance de l'action des facteurs externes ne saurait plus échapper à notre esprit, rares sont les travaux qui ont

étudié l'influence de l'un de ces facteurs, à la fois sur la croissance végétative et sur le développement sexuel d'un Ascomycète. C'est l'objet de la présente Note de rendre compte des rapports que j'ai pu établir entre l'évolution de l'appareil végétatif et la fructification chez un Ascomycète sous l'influence d'un seul facteur externe : la lumière.

J'ai étudié, dans ce but *Leptosphæria typhæ* Karst., qui végète et fructifie sexuellement en milieu liquide. Dans une précédente Note, j'ai montré ([7]) qu'il fructifie abondamment sur son milieu hôte stérilisé, de 23 à 10°C avec un optimum à 18°C. Sur ce milieu, la lumière active la fructification qui apparaît aussi à l'obscurité quoique tardivement et moins abondamment. J'ai, au cours de cultures monospores, vérifié l'homothallisme de cette souche. Dans la présente expérience, le milieu de culture est constitué par une infusion de farine d'avoine préparée comme suit :

— 20 g de farine sont dilués dans de l'eau et placés 12 h à l'étuve à 60°C. Après décantation et filtration sur laine de verre, le liquide cultural est centrifugé à 11 000 t/mn pendant au moins 15 mn pour le débarrasser de toutes les particules solides. Le liquide obtenu est alors réparti en fioles de Jouan à raison de 100 ml par flacon et stérilisé à 110°C pendant 20 mn. Une quantité de fioles suffisante est préparée (80 environ) afin d'établir deux séries simultanées de culture. La première placée à 18°C recevra un éclairement de 500 lx selon un rythme de 12 h de lumière et 12 h d'obscurité. La seconde est maintenue à la même température mais à l'obscurité complète et continuelle, chaque fiole étant renfermée dans une poche formée de plusieurs couches de papier noir.

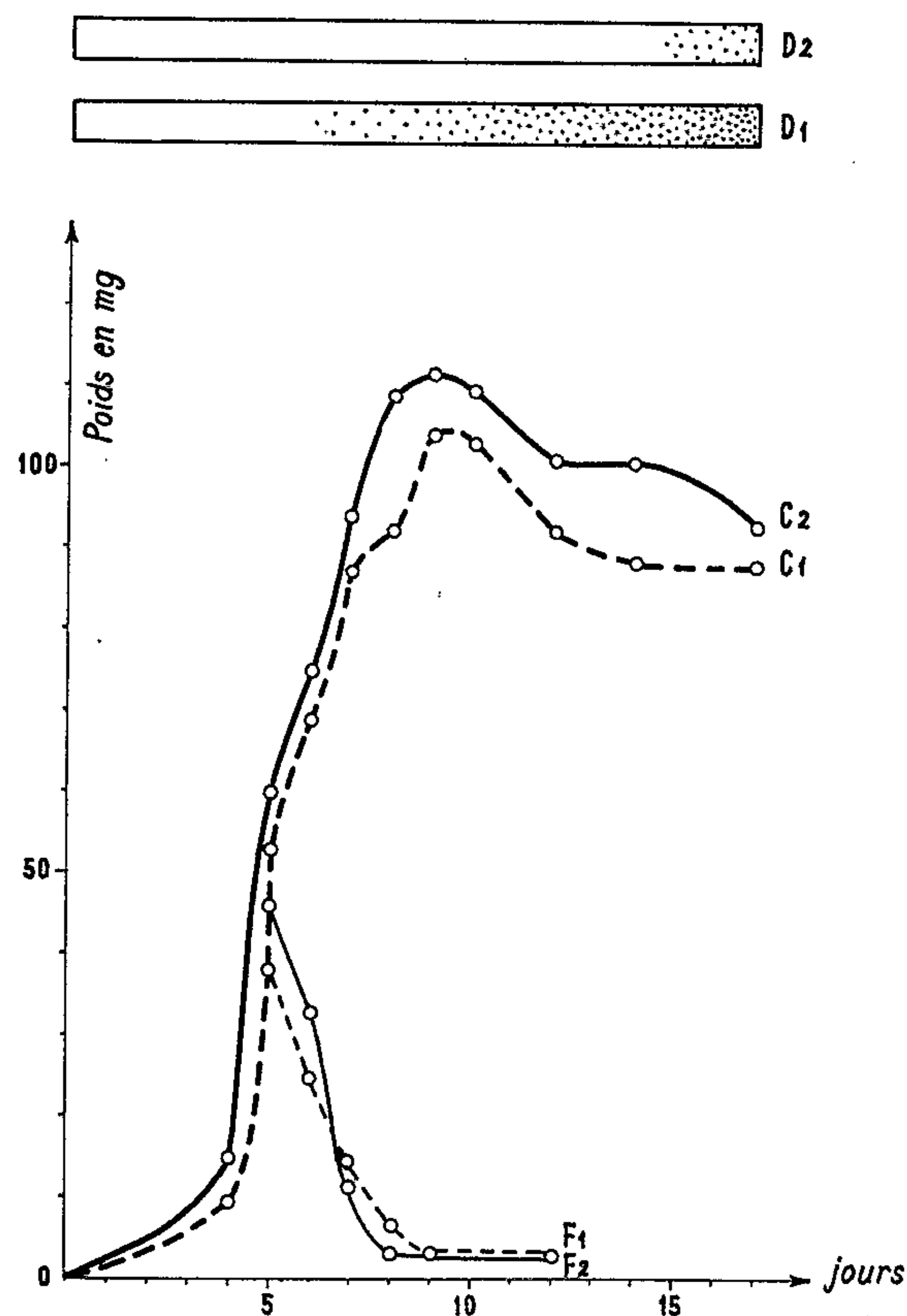
La technique classique des poids secs m'a servi de critère de croissance tandis que l'observation visuelle a permis de contrôler l'apparition des premiers périthèces mûrs.

Dans le graphique sont représentés en abscisses, les jours de cultures, en ordonnées, le poids sec en milligrammes. Sur le même graphique ont été dressées les courbes de croissance obtenues pour les deux séries culturales, à la lumière C_1 et à l'obscurité C_2. Dans la partie supérieure, deux diagrammes ont été tracés, l'un D_1 pour les cultures irradiées, l'autre D_2 pour les cultures maintenues à l'obscurité. Dans ces diagrammes, la zone en pointillé correspond à la période fertile et le nombre de points est proportionnel au nombre de périthèces obtenus.

De plus, pour juger de l'état d'épuisement du milieu, j'ai à chaque jour de pesée recueilli les filtrats de culture et après stérilisation réensemencé *L. typhæ*. Après inoculation les filtrats provenant des cultures irradiées ont été mis en incubation sous les mêmes conditions d'éclairement. Ceux qui étaient issus des cultures effectuées à l'obscurité furent replacés à l'obscurité. Les courbes F_1 et F_2 ont été obtenues en reliant les points représentant les poids secs du mycélium recueilli sur ces filtrats après 10 jours de culture : temps fixé arbitrairement par comparaison avec l'évolution des cultures initiales.

L'examen des courbes nous permet de considérer, d'une part en ce qui concerne la croissance de l'organisme :

1° Que le champignon se développe intensément entre le 4ᵉ et le 9ᵉ jour de culture pour atteindre son maximum de croissance le 10ᵉ jour, au-delà duquel prédomine le phénomène d'autolyse. Parallèlement, les courbes F_1 et F_2 dressées avec les poids secs mycéliens obtenus sur les filtrats de cultures décroissent pour atteindre le minimum de 2 mg par 100 ml pour les filtrats de culture recueillis à partir du 10ᵉ jour et les jours suivants; ce qui traduit l'épuisement du milieu ou du moins l'incapacité du filtrat à permettre une croissance valable de *L. typhæ*.



Trait plein : Courbe de croissance à l'obscurité.
Trait discontinu : Courbe de croissance en lumière alternée d'obscurité selon un rythme de 12 h.

D_1, diagramme de la fructification à l'obscurité;
D_2, diagramme de la fructification en lumière alternée d'obscurité.
Le nombre de périthèces est proportionnel au nombre de points.

2° Qu'il n'y a pas de différence pondérable notable dans l'allure de croissance de l'appareil végétatif, les deux courbes C_1 et C_2 sont toujours superposées, la série culturale à l'obscurité donne constamment un poids supplémentaire d'environ 10 %.

D'autre part, pour ce qui est de la fructification :

1° Qu'en présence de lumière, les périthèces apparaissent à partir du 7e jour de culture, donc antérieurement à l'épuisement du milieu.

2° Qu'à l'obscurité la reproduction sexuelle ne se produit, malgré l'épuisement de milieu, que très tardivement et les périthèces n'apparaissent qu'en très petit nombre.

Il est donc possible de déduire de ces observations les conclusions suivantes :

1° L'épuisement du milieu n'est pas le seul facteur en cause dans la reproduction sexuelle du *L. typhæ*.

2° La lumière agit d'une façon précoce sur le mycélium en voie de croissance pour induire le processus sexuel. Ce fait suggère l'élaboration par le champignon d'une substance modifiée à la suite d'une réaction photochimique au cours de la phase active de croissance du 5e au 9e jour. Le produit de cette réaction agirait directement ou indirectement sur les phénomènes sexuels.

Pour vérifier cette nécessité d'application précoce de la stimulation lumineuse durant la phase active de croissance, j'ai complété mon expérience comme suit : un certain nombre de fioles, cultivées sur le même milieu et en obscurité totale, fut divisé en deux lots. Le premier lot après 7 jours de culture fut soumis à un éclairement identique au précédent. La même opération fut réalisée avec le deuxième lot, mais après 12 jours de culture à l'obscurité.

J'ai pu alors constater qu'une abondante fructification apparaît dans les 48 h qui suivent la stimulation lumineuse sur les cultures maintenues 7 jours à l'obscurité, alors que cette même stimulation est quasiment inefficace si elle est appliquée après 12 jours de culture.

Ce qui démontre que la lumière agit bien sur l'équilibre interne des constituants du mycélium d'une manière précoce au cours de la phase de croissance de façon à l'orienter vers sa maturité sexuelle.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) G. R. LAKON, *Annales Mycologici*, 1907, p. 154-176.
(2) M. F. MADELIN, *Ann. Bot.*, nouv. série, 20, 1956, p. 307-330 et 467-480.
(3) W. ROBINSON, *Ann. Bot.*, 40, 1926, p. 245-272.
(4) M. B. THIMNICK, V. G. LILLY et H. L. BARNETT, *Phytopath.*, 41, 1951, p. 327-336.
(5) F. C. STEVENS, *Mycologia*, 23, 1931, p. 134-139.
(6) CH. LEACH, *Mycologia*, 55, 1963, p. 151-163.
(7) L. LACOSTE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2668.

(Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences, allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.)

CÉCIDOLOGIE. — *Observations sur la régénération* in vitro *des lèvres excisées de la galle de* Craneiobia corni (*Giraud*) *sur* Cornus sanguinea *L.* Note (*) de MM. **Albert Lutz** et **Jean Meyer**, présentée par M. Roger Gautheret.

Pour la première fois, la culture *in vitro* d'une portion de galle avec son cécidozoaire a été réalisée avec succès. On n'obtient la régénération spécifique des lèvres d'enveloppement aux dépens des tissus de la section bordant la cavité larvaire, qu'en présence de la larve. En son absence, il n'apparaît qu'un bourrelet insignifiant.

La présente Note est le résultat d'essais répétés depuis 1961, de culture de portions d'une diptérocécidie *in vitro*. Jusqu'à ces derniers temps les essais *in vitro* ne concernaient que des fragments de tissus cécidiens [Demetriades ([1]), Hildebrandt ([2]), Pelet, Hildebrandt, Riker et Skoog ([3])] ou des clones d'origine unicellulaire [Arya, Hildebrandt et Riker ([4])].

Mais le comportement de portions de galles en cultures aseptiques, susceptibles de montrer dans quelle mesure le milieu artificiel pouvait suppléer aux inductions de croissance différenciatrice du cécidozoaire, n'avait pas encore été étudié. Il fait l'objet de ce travail.

La galle foliaire de *Craneiobia corni* (Giraud) = *Oligotrophus corni* (Giraud) sur *Cornus sanguinea* L. devait nous fournir un matériel très favorable par sa longue lèvre enveloppante qui pousse en cône allongé et lisse à la face inférieure de la feuille.

Technique. — La mise en culture des portions de galles avait lieu vers fin juin, alors qu'elles étaient encore en pleine croissance, selon les méthodes bien connues des cultures de tissus [R. J. Gautheret ([5])].

La stérilisation préalable était effectuée par immersion de 20 mn dans une solution d'hypochlorite de calcium (70 g/l). Nous avons employé un milieu de culture de composition classique : solution minérale de Knop diluée de moitié, additionnée de gélose (1,2 %), de saccharose (3,5 %), de vitamine B_1 (10^{-6}), et d'acide naphtyl-acétique (3.10^{-7}).

Après excision du cône labial, la portion supérieure restante de la galle, avec sa cavité larvaire, était placée sur le milieu de culture en sens inverse de l'orientation cécidienne normale.

Pour faciliter la pénétration des substances nutritives, le sommet de la galle avec son épiderme supérieur avait été légèrement scalpé avant la mise en culture.

Résultats. — Il faut envisager deux cas, suivant que la larve est présente ou absente.

1° *La larve est présente* (*fig.* 1 à 5). — On assiste à la régénération des lèvres par prolifération des tissus du bord interne supérieur de la cavité larvaire, au niveau duquel on peut trouver la larve en action (*fig.* 1, L et *fig.* 5, L). Le bourrelet labial néoformé est déjà visible après 6 jours de

mise en culture. Il croît en surplombant nettement le méplat de la surface de section qui l'entoure (*fig.* 1, *s*) et qui ne subit que très peu de croissance.

La prolifération labiale est achevée au bout de 5 à 6 semaines (*fig.* 2, 3 et 4).

L'étude anatomique révèle que la régénération des lèvres s'effectue avec ses différenciations conductrices et sclérenchymateuses (scl.) spécifiques (*fig.* 3 et 4).

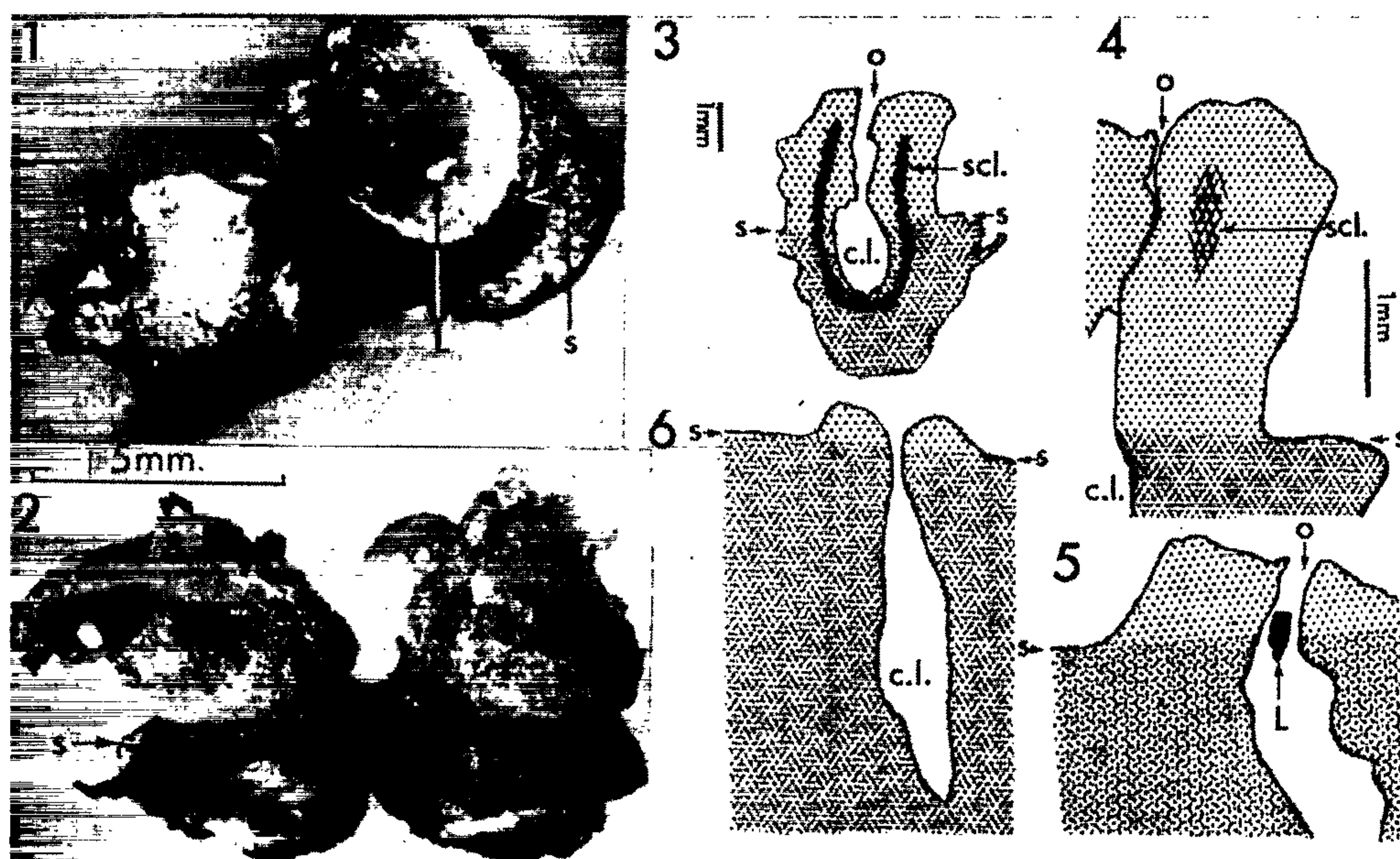


Fig. 1 à 6.

Fig. 1. — Groupe de galles au 17e jour de culture après excision labiale avec lèvres en voie de régénération au-dessus du méplat de la section (s). *A gauche*, cône labial en voie de croissance. A *droite*, larve (L) en action sur le bord interne d'un bourrelet encore béant.

Fig. 2. — Même culture, deux mois plus tard, vue de profil. Remarquer à gauche l'énorme masse labiale néoformée au-dessus du méplat de la section (s).

Fig. 3. — Coupe schématique d'une galle après régénération et différenciation des lèvres au-dessus du méplat de la section (s).

Fig. 4. — Coupe schématique d'une lèvre néoformée surplombant le niveau de la section (s).

Fig. 5. — Schéma d'une coupe dans une jeune culture, passant par la larve installée au niveau de l'ébauche du bourrelet labial en néoformation.

Fig. 6. — Schéma d'une coupe de culture âgée de deux mois et sans larve : noter l'insignifiance des bourrelets au-dessus de la cavité larvaire.

Pour l'ensemble des figures : s, méplat de la section; o, ostiole; c. l., cavité larvaire; L, larve; scl., sclérenchyme; pointillé léger, partie régénérée.

Nous avons obtenu 20 % de réussites (sur une soixantaine de mises en culture). Ce succès est d'autant plus intéressant qu'il implique, en plus de la culture d'une portion de galle, la survie aseptique du cécidozoaire.

2° *La larve est absente* (*fig.* 6). — Même après un mois de culture, il n'apparaît que de faibles bourrelets en bordure des cavités. Ces bourrelets sont surtout formés par croissance hypertrophique des cellules. Ce bourrelet

à l'état d'ébauche correspond peut-être à la révélation d'une trace d'induction de croissance rémanente après le départ de la larve.

Conclusions. — Dans les conditions du milieu employé, les proliférations ne sont importantes qu'en présence de la larve. C'est d'ailleurs la première fois qu'une mise en culture aseptique de la galle avec son cécidozoaire a été réalisée. Il est étonnant de voir qu'une larve, qui normalement, avant d'être enveloppée, vit un certain temps à la surface du végétal, n'apporte aucun élément d'infection à la culture. La stérilisation de la galle n'ayant été faite qu'en surface, il est fort douteux qu'elle ait pu atteindre, à travers l'ostiole, l'intérieur de la cavité avec le cécidozoaire. On est plutôt tenté à penser que ce dernier possède le moyen de s'opposer aux développements saprophytiques par l'émission de certaines substances. Toujours est-il que la larve peut rester assez longtemps vivante pour induire les proliférations régénérant les lèvres excisées avec leurs différenciations spécifiques. Nous ne sommes cependant pas arrivés jusqu'au stade de sortie de la larve mûre hors de sa galle qu'elle quitte normalement en vue de l'empupement. Le plus souvent les régions éloignées de la cavité ne prolifèrent guère ou ne réalisent qu'un début de callogenèse sans différenciations cécidiennes spécifiques. Ces faits mettent en évidence le rôle stimulant et spécifiquement différenciateur du cécidozoaire, auquel le milieu, cependant additionné d'une substance de croissance (A. N. A.) et de vitamine B_1, n'a pu suppléer. Ces observations corroborent celles faites *in vivo* par Schwarzbach ([6]) et concernant la galle de *Pemphigus spirothecæ* Pass. sur *Populus nigra* L. Cet auteur a montré que l'application de pâtes lanolinées, additionnées de 0,05 % jusqu'à 1 % d'A. I. A. et de 2.4-D, ne donnait jamais qu'une poussée calloïde sur les surfaces de section, tandis que les pucerons régénéraient la paroi avec sa structure spécifique. Notre étude *in vitro*, complète, d'autre part, les observations sur la régénération labiale cécidienne *in vivo* faites par Boysen-Jensen ([7]), dans le cas d'une autre Cécidomyide, *Mikiola fagi* Htg. et qui permettaient de conclure au rôle indispensable de la larve dans la régénération et à l'importance de son instinct pour la répartition harmonieuse et réparatrice des substances cécidogènes.

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) St. D. Demetriades, *Ann. Inst. Phytopath. Benaki*, 7, 1953, p. 61-67.
([2]) A. C. Hildebrandt, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1958, p. 354-363.
([3]) F. Pelet, A. C. Hildebrandt, A. J. Riker et F. Skoog, *Amer. J. Bot.*, 47, 1960, p. 186-195.
([4]) H. C. Arya, A. C. Hildebrandt et A. J. Riker, *Amer. J. Bot.*, 49, 1962, p. 368-372; *Plant Physiol.*, 37, 1962, p. 387-392; *Ibid.*, Suppl., liv.
([5]) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959.
([6]) E. Schwarzbach, *Naturwissenschaften*, 46, 1959, p. 337.
([7]) Boysen-Jensen, *Dan. Biol. Medd.*, 18, nº 18, 1952.

(*Laboratoire de Cécidologie,
Institut de Botanique de la Faculté des Sciences,
7, rue de l'Université, Strasbourg.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Métabolisme des acides nucléiques dans le méristème apical du* Perilla nankinensis *au cours des diverses phases du développement.* Note (*) de Mme **Arlette Lance-Nougarède** et M. **Raymond Bronchard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La densité en RNA du hyaloplasme, déterminée d'après le nombre de ribosomes par unité de surface, après un examen en microscopie électronique, et la synthèse du DNA estimée par histoautoradiographie, après incorporation de thymidine tritiée, confirment par l'analyse statistique des résultats, la zonation du méristème végétatif et les transformations propres à chacune de ses zones, lors du passage à la phase reproductrice. L'évolution du méristème, en condition non inductive, est analysée quantitativement.

Par la méthode ontogénique [(1), (2)], grâce aux techniques de l'histologie, de la cytochimie (2), de la microscopie électronique (3) et de l'histoautoradiographie [(4), (5), (6)], nous avons pu définir, chez de nombreuses Dicotylédones, la séquence des phases que parcourt le méristème au cours de la vie de la plante, en fonction des conditions photopériodiques qui lui sont imposées.

Chez le *Perilla nankinensis*, cultivé dans le phytotron de Liège (3), nous avons déjà précisé l'évolution de la structure apicale, les modifications de la zonation du méristème et le mode de fonctionnement de l'apex au cours des diverses phases de son développement. Ces recherches *ayant souligné l'importance du métabolisme des acides nucléiques durant l'évolution apicale*, nous avons tenté d'*analyser quantitativement* les variations de ces mêmes substances.

Dans les diverses zones du méristème, définies par l'histologie, la densité en acide ribonucléique (RNA) du hyaloplasme a été mesurée par la microscopie électronique, d'après la répartition des ribosomes libres (7) après fixation au tétroxyde d'osmium. Le nombre de ribosomes a été déterminé

Explication des Figures :

Apex du *Perilla nankinensis* '

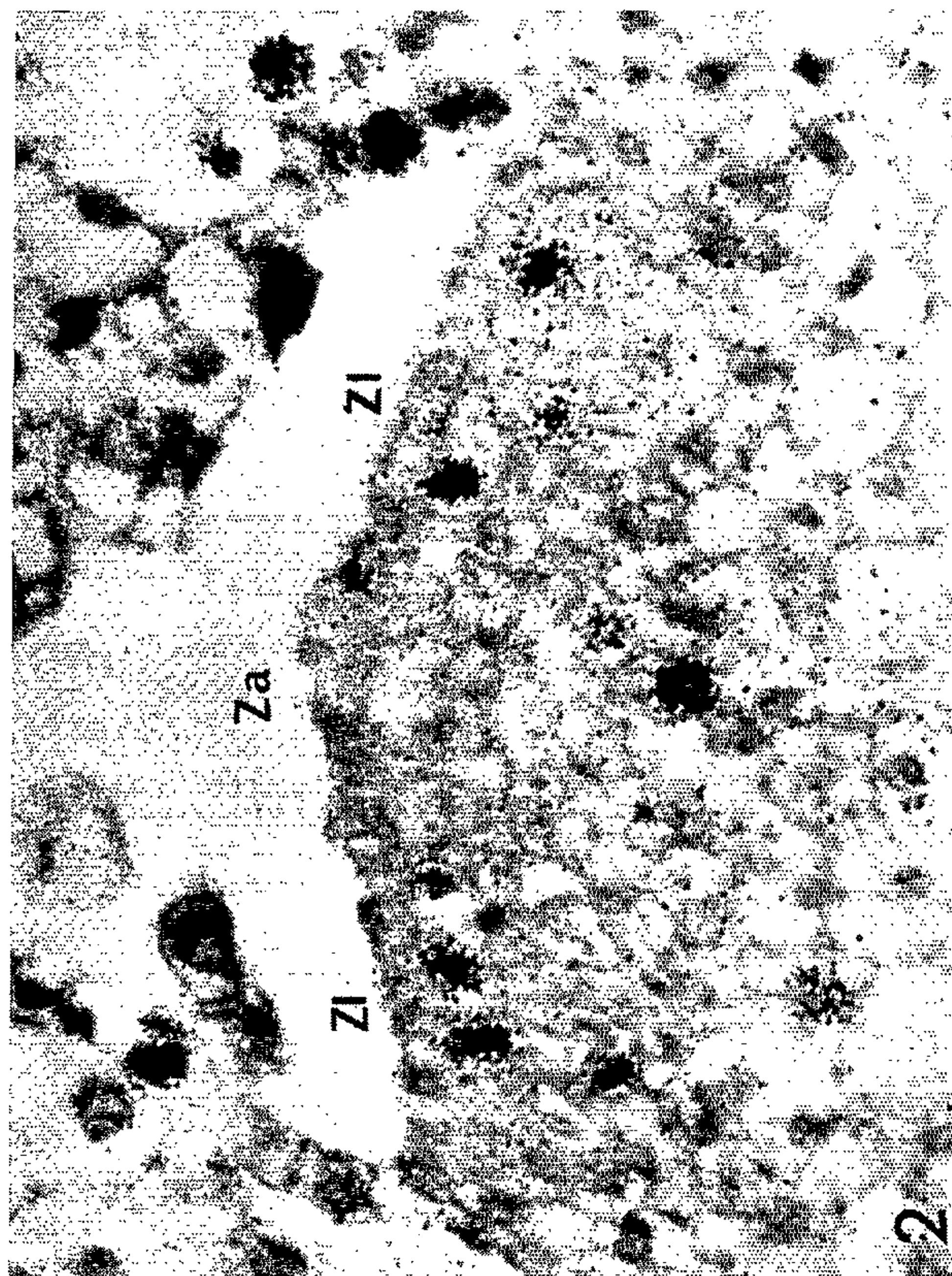
Histoautoradiographies après incorporation de thymidine tritiée durant 6 h (G × 600).

Fig. 1. — Photopériode 8 h, méristème végétatif; incorporation du traceur dans les soubassements foliaires de rang 4, *sf* 4; zone axiale, *za* non marquée.

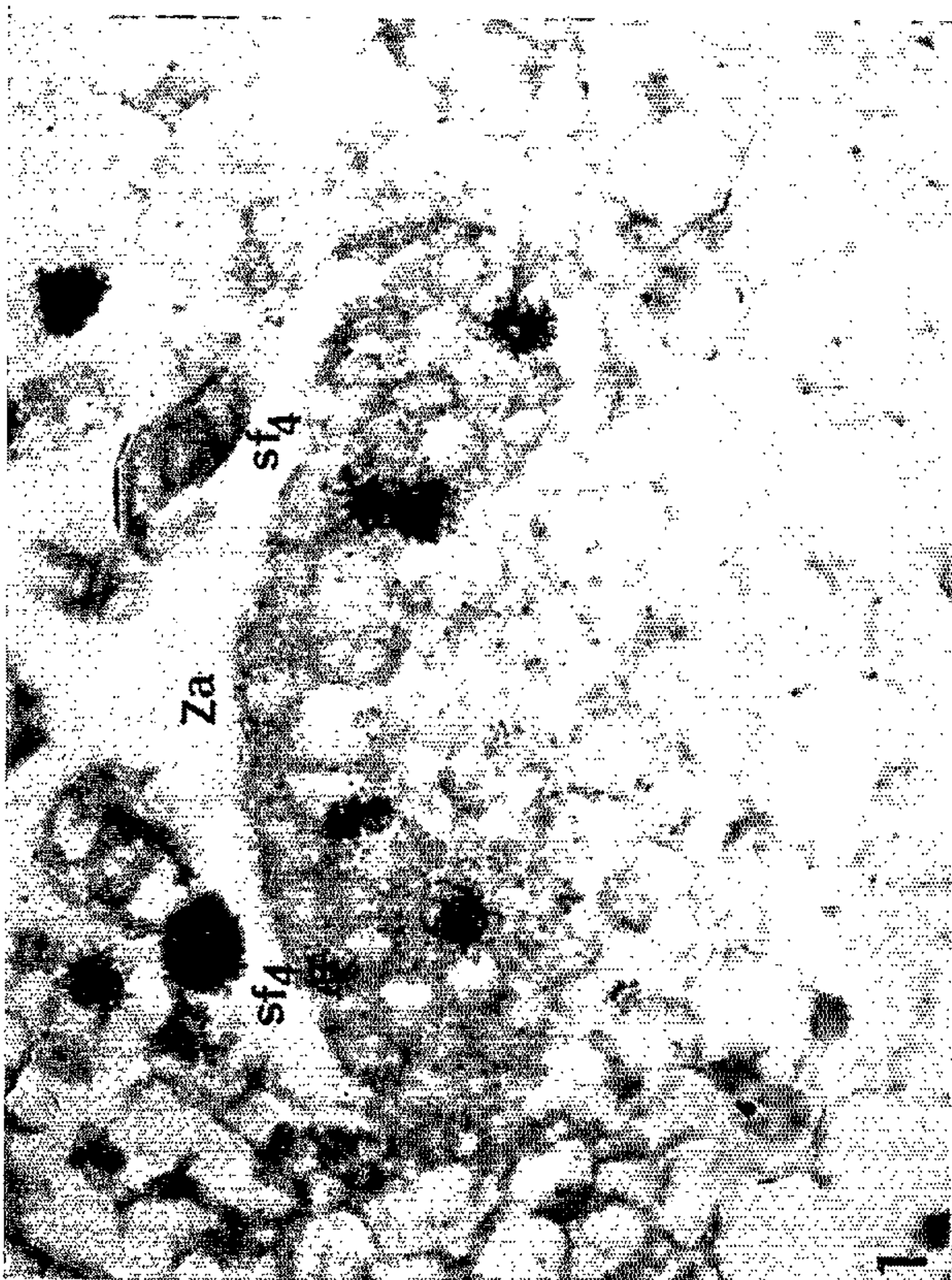
Fig. 2. — Photopériode 16 h, méristème intermédiaire; noyaux marqués répartis préférentiellement sur les flancs de l'apex, *zl*.

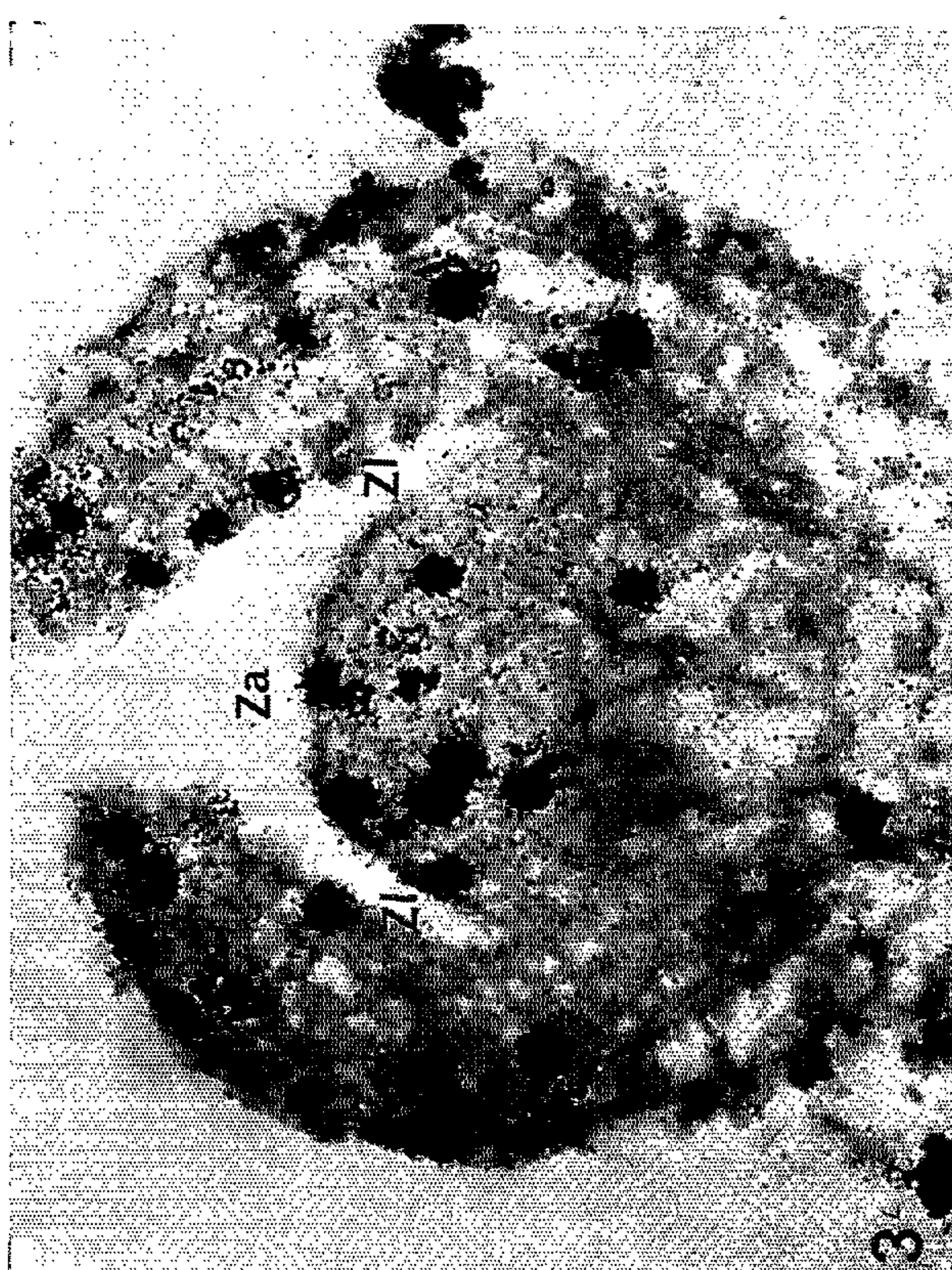
Fig. 3. — Photopériode 8 h, méristème préfloral; synthèse de DNA importante dans tout l'apex; zone axiale *za* fortement marquée (comparer avec les figures 1 et 2).

Fig. 4. — Photopériode 8 h, méristème reproducteur; synthèse de DNA dans la zone axiale *za*, dans le flanc gauche et dans la moelle. *bf*, bourgeons floraux; *br*, bractées.


Zl
Za
Zl
2


br
bf
Za
br
bf
4


sf4
Za
sf4
1


Zl
Za
Zl
3

pour 12 surfaces hyaloplasmiques de $5\mu^2$, appartenant soit à la zone axiale (*za*), soit à la zone latérale (*zl*) de l'apex. La synthèse du DNA a été évaluée par comptage du nombre de noyaux marqués visibles sur des histoautoradiographies d'apex ayant incorporé de la thymidine tritiée durant 6 h. La planche I montre la localisation des noyaux marqués dans les méristèmes, végétatif (*fig.* 1), intermédiaire (*fig.* 2), préfloral (*fig.* 3) et reproducteur (*fig.* 4).

Le tableau I donne, avec l'écart type σ, les nombres moyens de ribosomes (RNA) pour 12 aires hyaloplasmiques de $5\mu^2$ appartenant à la zone axiale ou à la zone latérale du méristème. Il présente aussi le nombre de noyaux marqués pour 100 cellules de chacune des zones apicales après comptage et moyennes effectuées sur 12 méristèmes.

TABLEAU I.

		Phase			
		végétative.	préflorale.	reproductrice.	intermédiaire.
Zone axiale.	RNA...	3 290 (σ : 998)	6 728 (σ : 1 334)	3 011 (σ : 636)	4 020 (σ : 962)
	DNA...	7,3	14,8	7,6	3,3
Zone latérale.	RNA...	5 115 (σ : 1 127)	6 377 (σ : 957)	3 865 (σ : 996)	4 565 (σ : 1 162)
	DNA ..	14,0	17,5	12,8	11,1

Le tableau II donne les pourcentages d'augmentation (+) ou de diminution (—) du nombre des ribosomes par unité de surface hyaloplasmique ($5\mu^2$) et du nombre des noyaux marqués, dans la zone axiale et dans la zone latérale du méristème, quand on compare les phases végétative, intermédiaire, préflorale et reproductrice, entre elles.

TABLEAU II.

		De la phase				
		végétative à la phase préflorale.	préflorale à la phase reproductrice.	végétative à la phase reproductrice.	végétative à la phase intermédiaire.	intermédiaire à la phase préflorale.
Zone axiale.	RNA.....	+104,5	—55,3	— 8,6	+22,2	+ 67,4
	DNA.....	+ 84,9	—43,7	+ 4,1	—52,0	+285,7
Zone latérale.	RNA.....	+ 24,7	—39,1	—24,4	—10,7	+ 39,7
	DNA.....	+ 2,0	—23,8	— 8,5	+ 0,6	+ 12,7

Nous nous sommes demandés si les variations observées pouvaient être considérées comme statistiquement valables. Nos résultats ont été analysés par le test t de Student pour les ribosomes et par la méthode du χ^2 pour les noyaux marqués.

Le tableau III donne les valeurs de t et les valeurs de χ^2 relatives aux différences enregistrées entre la zone latérale et la zone axiale de l'apex à chacune des phases de son développement.

TABLEAU III.

	Phase			
	végétative.	préflorale.	reproductrice.	intermédiaire.
Valeur pour	*zl.*	*zl.*	*zl.*	*zl.*
Par rapport à	*za.*	*za.*	*za.*	*za.*
RNA : t	4,01	0,71	0,51	1,20
DNA : χ^2	6,2	0,8	4,9	36

Le tableau IV compare les divers types d'apex en estimant les différences entre leurs zones axiales respectives et leurs zones latérales. Les valeurs de t supérieures à 2,81 et les valeurs de χ^2 supérieures à 3,84 indiquent que les différences enregistrées pour le nombre moyen de ribosomes et pour le nombre de noyaux marqués sont significatives.

TABLEAU IV

Valeur pour l'apex		préfloral.	préfloral.	végétatif.	intermédiaire.	préfloral.
Par rapport à l'apex		végétatif.	reproducteur.	reproducteur.	végétatif.	intermédiaire.
Zones axiales.	RNA	$t = 6,83$	$t = 8,33$	$t = 0,92$	$t = 1,74$	$t = 5,45$
	DNA	$\chi^2 = 6,3$	$\chi^2 = 4,1$	$\chi^2 = 0,2$	$\chi^2 = 4,1$	$\chi^2 = 19,2$
Zones latérales.	RNA	$t = 2,83$	$t = 6,03$	$t = 2,70$	$t = 1,12$	$t = 3,99$
	DNA	$\chi^2 = 2,2$	$\chi^2 = 2,0$	$\chi^2 = 2,8$	$\chi^2 = 0,2$	$\chi^2 = 0,9$

Nos *résultats estiment donc quantitativement* les différences que nous avions déjà mentionnées dans *la pyroninophilie* [(2), (3)] et *dans l'activité mitotique* [(2), (3), (6)] des cellules des différentes zones apicales au cours des diverses phases du développement.

En conclusion :

1° Durant la phase végétative, les cellules latérales définies comme *anneau initial* [*voir* (1), (2), (3), (4)] s'opposent aux cellules axiales du méristème par leur *aptitude particulière à la synthèse du RNA et du DNA*.

2° La phase préflorale est marquée par une *augmentation significative* des synthèses du RNA et du DNA dans les cellules de la *zone apicale axiale*.

3° Dès la phase reproductrice, obtenue en phytotron, l'apex se différencie rapidement; les cellules latérales du méristème, non engagées dans l'organogenèse florale, ne diffèrent pas significativement par leur nombre de ribosomes des cellules axiales, mais leurs synthèses de DNA demeurent importantes.

4° Durant la phase intermédiaire, obtenue en photopériode de 16 h, défavorable à la floraison :

— les différences dans le nombre des ribosomes de la zone axiale et de la zone latérale ne sont plus significatives, car les cellules latérales diminuent leur synthèse de RNA, tandis que les cellules axiales l'augmentent légèrement;

— la synthèse de DNA baisse dans les cellules de toutes les zones de l'apex et plus significativement dans celles de la zone axiale.

Ces faits traduisent — un ralentissement de l'activité de la zone latérale de l'apex aboutissant d'ailleurs à l'allongement du plastochrone, — un comportement contradictoire des cellules de la zone apicale axiale qui tendent à se rapprocher de la phase préflorale pour la synthèse du RNA, tandis que la synthèse du DNA est inhibée.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) R. Buvat, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 13, 1952, p. 199-300.

(2) A. Lance, *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 18, 1957, p. 91-421.

(3) A. Nougarède, R. Bronchart, G. Bernier et P. Rondet, *Rev. Gen. Bot.*, 71, 1964, p. 205-238.

(4) A. Lance, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1504.

(5) G. Bernier et R. Bronchart, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 32, 1963, p. 269-283.

(6) G. Bernier, *Colloque*, Prague, 1964.

(7) Les ribosomes dits « libres » sont, en réalité, comme Buvat (8) l'a montré, associés à une fine trame fibrillaire holoprotéinique; ils renferment environ 50 % de RNA.

(8) R. Buvat et N. Poux, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2915.

(Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5e
et Institut de Botanique de l'Université,
3, rue Fuchs, Liège, Belgique.)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Caryophyllacées. Développement de l'embryon chez le* Lychnis Viscaria *L.* Note (*)
de M. **Jean-Louis Guignard**, présentée par M. René Souèges.

La présence fréquente d'une tétrade en T, à côté de tétrades du type linéaire habituel, permet de rapprocher pour la première fois, par leur embryogénie, le phyllum des Caryophyllacées-Illécébracées de celui des Portulacacées-Basellacées et, par suite, de celui des Polygonales. Il y a lieu de penser par ailleurs que les Polygonales et les Centrospermales proviennent d'ancêtres qui se développaient conformément au type du *Senecio vulgaris*.

Après les minutieux travaux de P. Crété et M.-M. Janot [1] sur le *Lychnis Githago* et de V. Devine [2] sur le *Lychnis alba*, on pouvait penser que l'analyse des processus de la segmentation chez une autre espèce du genre *Lychnis* ne révélerait que des données d'un intérêt secondaire. Néanmoins notre étude des lois de l'embryogenèse chez le *Lychnis Viscaria* L. apporte des précisions nouvelles, notamment en ce qui concerne le stade proembryonnaire de la tétrade.

La cellule basale, *cb*, du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) se convertit directement en une vésicule haustoriale. Les lois embryogéniques sont seules applicables à la cellule apicale, *ca* qui donne d'abord deux cellules superposées *cc* et *cd* (*fig.* 2). A la seconde génération *cd* se partage à son tour par une paroi horizontale (*fig.* 3) en deux cellules *m* et *ci*; *cc* subit, soit une semblable division et donne naissance aux deux cellules *l* et *l'*, soit un cloisonnement vertical avec formation de deux cellules juxtaposées. Dans le premier cas, il se constitue une tétrade linéaire de la catégorie C_2 (*fig.* 4), dans le second une tétrade dite en T et appartenant à la catégorie A_2 (*fig.* 5).

Le blastomère intermédiaire *m* se segmente le premier par une paroi méridienne, qu'il s'agisse d'une tétrade linéaire comme en 6 ou d'une tétrade en T comme en 7. Dans les deux cas également, le blastomère *ci* se partage par une cloison horizontale en deux cellules superposées *n* et *n'* (*fig.* 8 et 9). Mais la formation des quadrants diffère selon la forme de la tétrade. Dans les deux cellules *l* et *l'* des tétrades linéaires, des parois méridiennes produisent deux étages superposés de deux cellules (*fig.* 8, 9 et 10), tandis que le cloisonnement des deux cellules juxtaposées des tétrades en T aboutit à la formation de quatre quadrants disposés sur un même plan horizontal (*fig.* 11).

En principe, le proembryon décahexacellulaire est obtenu par formation des octants à partir des quadrants, cloisonnement longitudinal des deux cellules de l'étage *m* et du blastomère de l'étage *n*, division de *n'* en deux cellules superposées *o* et *p*. Si les quadrants sont juxtaposés, des cloisons transversales séparent deux étages d'octants *l* et *l'*. Si les quadrants sont superposés en deux étages par deux, on obtient également, par divisions

longitudinales, deux étages superposés d'octants. En 12, la forme figurée provient d'une tétrade linéaire. Elle ne comprend que 14 cellules en raison du retard qu'ont subi les cloisonnements au niveau de l. A partir de ce stade, les formes proembryonnaires seront identiques, quelle que soit la forme de la tétrade dont elles sont issues.

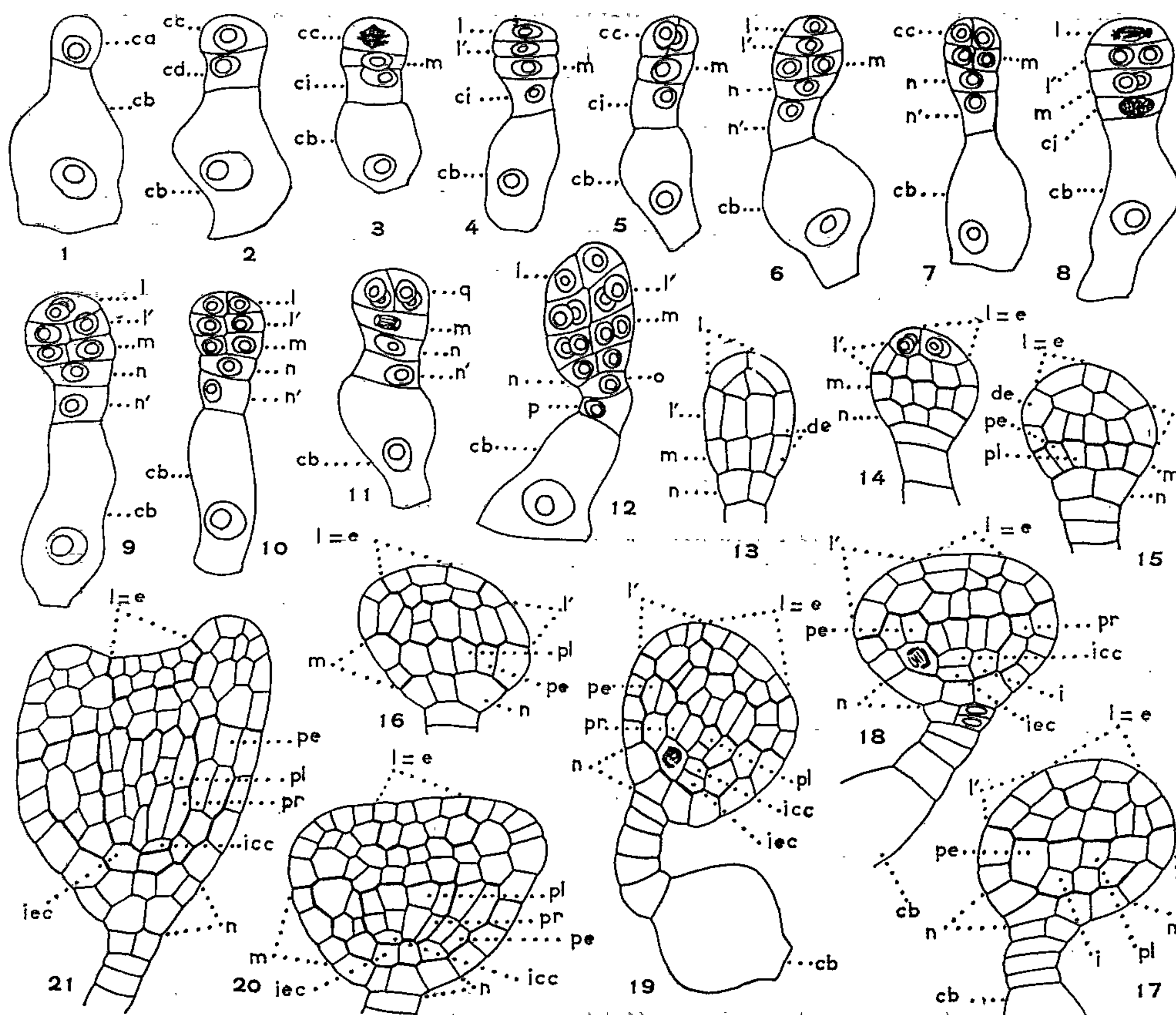


Fig. 1 à 21. — *Lychnis Viscaria* L.
Les principaux termes du développement de l'embryon.

cc et *cd*, cellules filles de la cellule apicale; *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *q*, quadrant; *l*, cellule fille supérieure de *cc* ou épiphyse *e*; *l'*, cellule fille inférieure de *cc* ou partie cotylée proprement dite; les symboles *l* et *l'* s'appliquent également aux octants supérieurs et inférieurs provenant de *q* dans le cas de formes proembryonnaires issues d'une tétrade en T; *m*, cellule fille supérieure de *cd* ou partie hypocotylée; *ci*, cellule fille inférieur de *cd*; *pl*, plérome; *i*, cellule mère des initiales de la stèle, *icc*, et de l'écorce, *iec*, de la racine; *pr*, péricycle. (G × 198.)

La segmentation se poursuit dès lors avec un rythme plus rapide. L'étage *l* donne une épiphyse, *e*, génératrice du cône végétatif de la tige (*fig.* 13 à 21); l'étage *l'* engendre la partie cotylée proprement dite (*fig.* 21). Dans l'étage *m* (*fig.* 13), les premières cloisons verticales isolent le dermatogène, puis dans les cellules intérieures, d'autres cloisons verticales séparent, extérieurement, sous le dermatogène, les premiers

éléments de périblème (*fig.* 15 et 16). Dans les nouvelles cellules adjacentes à l'axe, des parois transversales isolent vers le haut, les premiers éléments du plérome (*fig.* 17) qui se cloisonnent bientôt longitudinalement pour isoler le péricycle, *pr* (*fig.* 18), et vers le bas, des éléments *i* (*fig.* 17, 18); ceux-ci se segmentent transversalement pour engendrer à la fois les initiales de la stèle *icc* et celles de l'écorce de la racine (*iec*) (*fig.* 18 et 19).

L'étage *n* se divise d'abord verticalement (*fig.* 14 à 20) puis, tardivement, des parois anticlines apparaissent (*fig.* 21). Ces diverses segmentations sont à l'origine de la coiffe. L'étage *n'* se cloisonne en deux éléments superposés, qui après quelques divisions transversales donnent un suspenseur linéaire de quatre à cinq cellules aplaties, reliant la vésicule haustoriale à l'embryon proprement dit (*fig.* 17, 18 et 19).

Cette rapide description des principales étapes de la vie de l'embryon montre que le *L. Viscaria*, comme le *L. Githago* et le *L. alba* se rattache, dans la seconde période de la classification périodique au mégarchétype II. Cependant si certaines de ces formes appartiennent au 11e groupe embryogénique, ce qui est la règle pour les autres Caryophyllacées, certaines autres font partie du 9e groupe caractérisé par une tétrade en T. Ces deux modalités de formation de la tétrade ont déjà été observées dans d'autres familles ([3]). Ce serait, soit un rappel du type primitif se rencontrant à l'origine du phyllum comme dans le cas du *Lychnis*, soit au contraire un indice d'évolution, lorsque le nouveau type de tétrade est plus perfectionné que la tétrade généralement rencontrée ([4]).

Il est à noter que cette dualité du stade à quatre cellules n'influe pas sur les destinées finales des différents éléments proembryonnaires puisque ces deux sortes de tétrades, nous l'avons vu, engendrent, par le jeu de divisions horizontales et verticales inversées dans le temps pour les deux types, le même embryon décahexacellulaire.

La vérification des lois du développement embryonnaire chez les Centrospermales permet de supposer la divergence à partir d'ancêtres communs, de trois séries évolutives au moins ([5]). Une première, avec les Chénopodiacées, les Amarantacées et, probablement, les Phytolaccacées, fait partie de la première période et se rattache au Mégarchétype III; les tétrades sont linéaires. La seconde série avec les Portulacacées et les Basellacées, occupe dans la classification périodique, la case des *Polygonum* ou correspond, dans la seconde période, au type qui est la réplique de celui du *Polygonum* dans la première. Dans tous les cas, la tétrade est de la catégorie A, mais les genres se rattachent, comme dans la première série, au mégarchétype III.

La troisième série, avec les Caryophyllacées et les Illécébracées correspond, dans la seconde période, au Mégarchétype II. On n'y avait observé jusqu'ici que des tétrades linéaires, ce qui rendait difficile son rapprochement avec la série des Chénopodiacées. L'exemple du *L. Viscaria* autorise à présent l'énoncé de deux hypothèses nouvelles.

D'abord, la forme primitive de la tétrade, chez les Caryophyllacées, aurait été semblable à sa forme actuelle chez les Portulacacées ([6]) et les Polygonacées ([7]), c'est-à-dire qu'elle aurait appartenu à la catégorie A_2. Ensuite, les formes du *L. Viscaria* occupent, dans la seconde période, la case qui correspond à celle du *Senecio* ([8]) dans la première. Or, chez les Portulacacées, l'embryon du *Claytonia perfoliata* se développe, jusqu'au stade décahexacellulaire, selon les lois qui caractérisent le type du *Polygonum*, puis il s'y substitue les lois qui servent à définir le type du *Senecio vulgaris*. On peut supposer que, primitivement, les Portulacacées et les familles affines se développaient conformément au type du *Senecio*. Dès lors, on peut imaginer, à partir d'un ancêtre commun à tétrade linéaire et appartenant au Mégarchétype II, d'une part l'évolution vers un type *Polygonum* ou son équivalent dans la seconde période, avec tendance à la formation de tétrades linéaires (Chénopodiacées, Amarantacées) ([9]), d'autre part, l'évolution vers le type *Samolus* ([10]) correspondant directement dans la seconde période au type *Senecio* (certaines formes du *L. Viscaria*), mais avec systématisation du passage des tétrades à la forme linéaire (ensemble des Caryophyllacées et des Illécébracées).

(*) Séance du 8 mars 1965.
([1]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 336.
([2]) *J. Bot.*, 37, 1950, p. 197.
([3]) J.-L. Guignard, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 12e série, 2, 1961, p. 512.
([4]) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 71, 1924, p. 614.
([5]) P. Crété, *Précis de Botanique*, II, 1959, p. 118.
([6]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 111.
([7]) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 66, 1919, p. 168 et 67, 1920, p. 1 et 76.
([8]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 254 et 356.
([9]) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 67, 1920, p. 234 et *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 892.
([10]) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 892.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la biogenèse des alcaloïdes des* Datura; *étude des variations ontogéniques à l'aide d'une méthode chromatographique chez le* Datura metel *Sims.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Louis Cosson**, présentée par M. René Souèges.

Une technique d'évaluation chromatographique des alcaloïdes du *Datura metel* a été mise au point. Celle-ci a permis de mettre en évidence une augmentation des alcaloïdes avant la floraison et une prédominance de la scopolamine dès la germination, prédominance plus marquée chez les plantes élevées en journées courtes.

Au cours d'un travail sur l'influence des facteurs externes sur la biogenèse des alcaloïdes des *Datura*, nous avons été amenés à mettre au point une technique d'évaluation de ces bases adaptée au but poursuivi. Les variations individuelles étant en général importantes, il n'était pas nécessaire d'obtenir des dosages très précis; par contre, la technique devait se révéler suffisamment rapide pour permettre au même moment plusieurs extractions sur des lots de plantes cultivées dans différentes conditions.

Matériel et technique. — L'espèce employée est *Datura metel* Sims. (*Datura innoxia* Mil.).

Immédiatement après leur récolte, les plantes, ou parties de plantes, sont stabilisées par l'alcool bouillant pendant une demi-heure. Une deuxième extraction est effectuée après dessiccation. Les proportions sont les suivantes : pour 1 g de matériel végétal frais : 20 ml d'éthanol pour la stabilisation, 15 ml pour la deuxième extraction.

L'alcool est ensuite évaporé sous pression réduite, l'extrait est additionné d'acide sulfurique à 1 % et filtré. Après déplacement par l'ammoniaque, les alcaloïdes bases sont repris par le chloroforme.

Les extraits ainsi purifiés sont épuisés par une quantité précise d'alcool et analysés sur papier Whatman n° 1 avec le solvant : *n*-butanol-acide acétique-eau, (4-1-5) en chromatographie ascendante à 15°. Le développement de 25 cm dure environ 17 h. La révélation se fait par pulvérisation du réactif de Dragendorff (formule de Munier et Machebœuf). Les taches de l'extrait, dont les quantités croissent de 5 en 5 µl, sont intercalées, sur la ligne de départ, avec des taches témoins de solutions alcooliques d'hyoscyamine et de scopolamine-bases. Pour ces derniers, 20 µl sont déposés, ce qui représente 2 µg pour chacune de ces bases. Quelques heures après la révélation, lorsque l'excès de révélateur a disparu, l'intensité des taches-témoins est comparée avec celle des taches de l'extrait; d'une manière générale, les extraits sont repris par une quantité d'alcool telle que l'égalité des couleurs se situe à proximité de la tache de 50 µl, ce qui permet une précision suffisante.

Un chromatogramme comporte toujours deux séries identiques de taches du même extrait et quatre taches témoins. Un deuxième dosage

identique est toujours effectué après lecture du premier, ceci pour chaque alcaloïde dosable et pour chaque extrait.

Pour la recherche systématique des différents alcaloïdes contenus dans les plantes, les extraits purifiés et secs sont repris par de l'éthanol (0,5 ml pour 5 g de plante fraîche initiale), et analysés de la même façon, mais en effectuant les taches avec les quantités suivantes : 10,50 et 130 μl, ce qui permet tout à la fois une séparation et une concentration suffisantes pour déceler les divers alcaloïdes présents. On vérifie que l'hyoscyamine et la scopolamine sont bien semblables aux substances pures en comparant les R_f et en employant la technique du témoin interne. Le R_f de la scopolamine est de $0,54 \pm 0,01$ et celui de l'hyoscyamine de $0,66 \pm 0,01$.

APPLICATIONS DE LA MÉTHODE. — 1° *Variations ontogéniques des alcaloïdes de* Datura metel *Sims.* — Les semis, puis les empotages, sont effectués sur terreau en serre. La température est d'environ 20°C la nuit et 30°C le jour; les plantes reçoivent journellement 9 h de lumière naturelle.

Cinq stades ont été distingués : le premier stade est représenté par les très jeunes plantules montrant leurs cotylédons déployés; au stade 2, la plante comporte cinq à six feuilles; le stade 3 est caractérisé par la présence du premier bouton floral de 1 cm de long environ; le stade 4 est celui du début de l'épanouissement; le stade 5 correspond au début de la maturation des fruits. La récolte eut lieu en avril et mai 1964.

Pour les deux premiers stades, la totalité des parties aériennes de la plante a été extraite; pour le troisième, seulement les organes jeunes situés jusqu'à 10 cm en dessous de l'apex; seules les feuilles jeunes ont été prélevées lors des deux derniers stades. Les résultats sont donnés dans le tableau I et la figure 1.

TABLEAU I.

Teneur en alcaloïdes des organes ou des feuilles jeunes de D. metel *Sims. cultivé en* 9 h *d'éclairement journalier, suivant le stade de développement.*
(Les moyennes sont accompagnées de leur intervalle de confiance pour le coefficient de sécurité de 95 %).

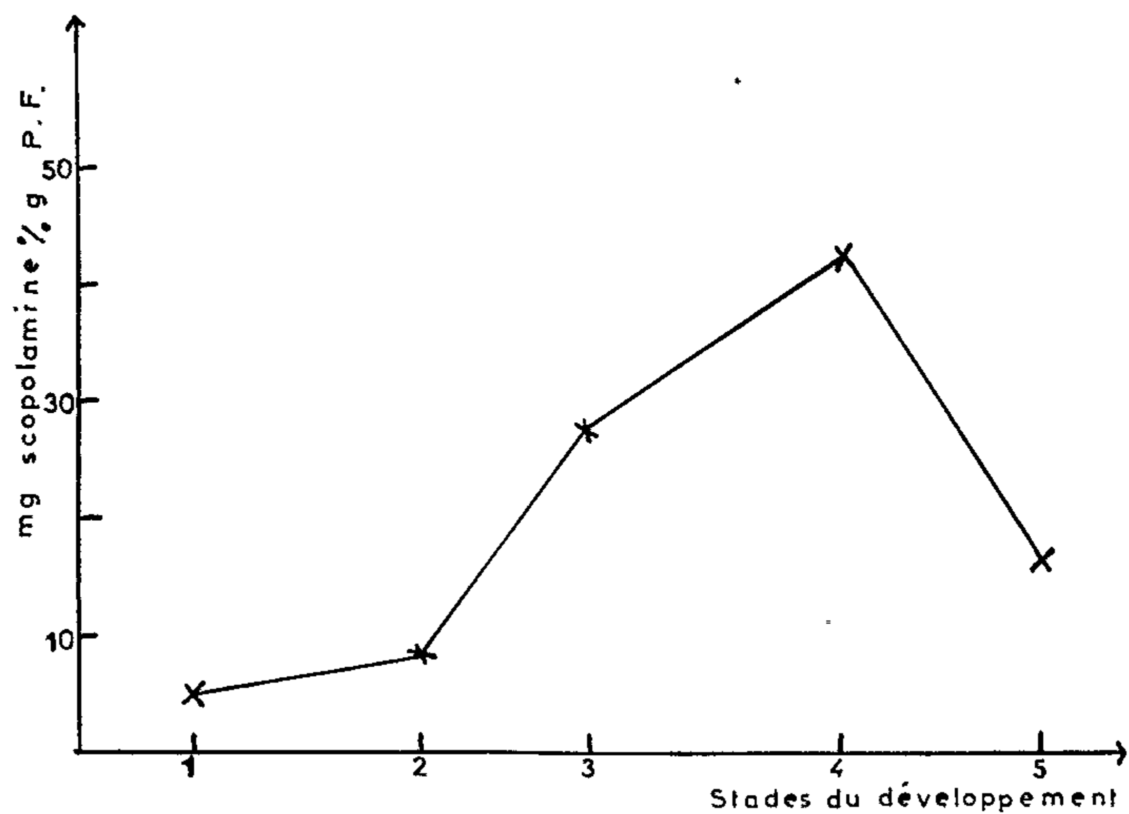
	Stade 1.	Stade 2.	Stade 3.	Stade 4.	Stade 5.
Scopolamine (mg pour 100 g) :					
de plante fraîche	$5 \pm 1,20$	8,5 ([a])	moy. : 27,5 ([b])	$42,5 \pm 4,90$	$16,5 \pm 1,50$
» sèche	92 ± 22	126 ([a])	» 260 ([b])	393 ± 45	122 ± 11
Hyoscyamine (mg pour 100 g) :					
de plante fraîche	< 1 mg ([c])	< 1 mg ([c])	moy. : 2,5 ([d])	$6,5 \pm 1,20$	$5 \pm 2,10$
» sèche			» 24 ([d])	60 ± 11	37 ± 15

([a]) 2 dosages; ([b]) 3 dosages; ([c]) traces non dosables; ([d]) 3 dosages.

Outre la scopolamine, il a été possible de doser une autre base de bas R_f chez les très jeunes plantules du stade 1. Son R_f est de $0,14 \pm 0,01$. Elle a été dénommée « alcaloïde 1 ». Sa teneur est de $4,5 \pm 1,20$ mg pour 100 g de matériel frais et 82 ± 21 mg pour 100 g de matériel sec. Chez ces plantules existent aussi, à l'état de traces, deux autres alcaloïdes, nommés 0 et 2 dont

les R_f sont respectivement 0,03 et 0,44 ± 0,01. Un autre alcaloïde fut décelé à l'état de traces aux différents stades de l'ontogenèse, son R_f étant supérieur à 0,71.

Deux dosages effectués au stade 3 sur les jeunes feuilles de la même espèce, mais cultivée en éclairement continu (lumière naturelle suivie d'un éclairement artificiel), ont donné les résultats suivants : 60 mg de scopolamine et 6,5 mg d'hyoscyamine pour 100 g de matériel frais.



VARIATIONS ONTOGÉNIQUES DE LA TENEUR EN SCOPOLAMINE CHEZ DATURA METEL

2° *Influence du mode de culture sur la teneur en alcaloïdes.* — Une série de dosages effectués sur les jeunes feuilles de plantes âgées de 7 à 8 mois parvenues au stade de la maturité des graines est résumée dans le tableau II. Les conditions de culture sont diverses.

TABLEAU II.

Teneur en scopolamine et en hyoscyamine, exprimée en milligrammes pour 100 g *de matériel frais, de jeunes feuilles de* D. metel *Sims., cultivé dans différentes conditions, parvenu au stade de maturation des graines et âgé de 7 à 8 mois.*

Conditions de culture.	Scop.	Hyos.	Somme.	Rapport $\frac{\text{Scop.}}{\text{Hyos.}}$
Éclairement : 18 h/jour : Support inerte et solution nutritive	26 ± 3,20	21,5 ± 6,50	47,5 ± 9,70	0,81 à 1,96
Éclairement : 16 h/jour : Support inerte et solution nutritive	42,5 ± 11,50	30 ([a])	72,5 ± 11,50	1,03 à 1,80
Éclairement : 9 h/jour : Support inerte et solution nutritive	31,5 ± 6,45	10 + 0,55	41,5 ± 7,10	2,37 à 4,01
Éclairement : 9 h/jour : Culture sur terreau	50 ([b])	11 ± 0,80	61 ± 0,80	4,2 à 4,90

([a]) 3 dosages identiques; ([b]) 5 dosages identiques.

En conclusion. — La méthode employée s'est révélée suffisante pour permettre d'apprécier les variations ontogéniques de *D. metel* Sims. ou celles provenant du mode de culture.

Sa relative rapidité permettra de faire ultérieurement un nombre de dosages suffisants pour qu'une estimation statistique des résultats soit effectuée. Une série expérimentale est en cours concernant *Datura Talula* L.

L'étude présente sur *D. metel* Sims. a permis de montrer la présence de plusieurs alcaloïdes au stade juvénile de la plante; de vérifier que cette espèce présente une augmentation du contenu alcaloïdique au moment de la floraison et qu'elle appartient au groupe qui présente durant toute sa vie une prédominance de la scopolamine [(1), (2)].

Chez les plantes relativement âgées (7 à 8 mois), le rapport scopolamine/hyoscyamine semble plus élevé pour celles élevées en journées courtes, l'hyoscyamine y étant en quantité moindre que chez les individus élevés en journées longues.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) A. Romeike, *Bull. Soc. bot. Fr.* (Mém.), 1961, p. 33.
(2) V. S. Sokolov, *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 13, 1959, p. 230-257.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise* et *Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Matière médicale, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action sur l'hypophyse d'une tumeur transplantable des cellules interstitielles du testicule.* Note (*) de MM. **Marc Herlant**, **Marcel-René Rivière**, Mme **Andrée Colonge** et M. **Robert Courrier**, Membre de l'Académie.

Des greffes d'une tumeur à cellules interstitielles du testicule provoquent dans l'hypophyse, chez le Rat castré, la disparition des cellules gonadotropes vacuolaires et déterminent, comme chez le Rat entier soumis à la même greffe, la mise au repos de ces éléments. L'hypophyse des animaux porteurs de transplants révèle simultanément une hyperplasie massive des cellules à prolactine. Ces phénomènes traduisent une hypersécrétion d'androgènes agissant vraisemblablement sur les centres hypothalamiques pour freiner d'une part la libération du médiateur stimulant l'activité gonadotrope et d'autre part la libération du médiateur qui s'oppose à l'activité galactogogue de l'hypophyse.

Il a été démontré précédemment [1] que l'administration prolongée de gonadotrophine sérique de jument gestante provoque l'apparition de tumeurs interstitielles du testicule chez le Rat Wistar WAG. Ces tumeurs se sont révélées aisément transplantables par greffe sur des rats mâles de même lignée, soit entiers, soit castrés. Les greffons qui peuvent atteindre un grand volume, sécrètent des quantités massives d'androgènes comme le démontre le développement considérable atteint par les vésicules séminales et la prostate, même chez les animaux castrés [2]. Il nous a paru intéressant de procéder à une analyse cytologique de l'hypophyse chez des rats soumis à de telles greffes.

Matériel et méthodes. — Les hypophyses qui font l'objet de cette étude, ont été fixées au Bouin-Hollande-sublimé aussitôt après le sacrifice de l'animal et colorées par la méthode tétrachrome au bleu d'alizarine acide, ce qui facilite aussi bien l'identification des formes gonadotropes que celle des cellules à prolactine. Les animaux sacrifiés se répartissent de la manière suivante :

1° Rat 11 C. R. C., né au début de mai 1964, castré le 27 mai 1964 et greffé d'un fragment de la tumeur interstitielle à son 7e passage, le 2 juin 1964. L'animal a été sacrifié le 2 octobre 1964. La tumeur a atteint à ce moment un développement considérable; en effet, le poids du rat est de 365 g dont 142 g pour la tumeur. Les vésicules séminales et la prostate ventrale sont fortement hypertrophiées, elles pèsent respectivement 1456 et 1060 mg.

2° Rat 13 C. R. C. Même nichée, même traitement. La tumeur pèse 91 g. Les vésicules séminales et la prostate sont très développées et pèsent respectivement 1588 et 1795 mg.

3° Rat 12 C. R. C. représente le rat castré témoin de la même nichée. Il est castré et sacrifié aux mêmes dates que les animaux précédents, mais n'a pas été greffé. Les vésicules séminales et la prostate ventrale qui pèsent respectivement 6 et 3 mg, sont au repos total.

4° Rat 15 C. R. C. Cet animal qui appartient également à la même nichée, a été greffé sans être castré préalablement. Il est sacrifié le même jour que les précédents. La tumeur pèse 61 g. Les vésicules séminales, 2 080 mg et la prostate ventrale 2126 mg.

5° Il a été procédé également à l'examen histologique de l'hypophyse d'un rat normal, issu de cette même nichée et sacrifié au même âge que les précédents. Les vésicules séminales ne pèsent que 334 mg et la prostate ventrale 106 mg.

Résultats. — A titre d'élément comparatif, soulignons tout d'abord que l'hypophyse du rat castré, qui n'a pas été greffé, offre une image typique d'hypophyse de castration. La glande apparaît bourrée dans sa totalité d'éléments gonadotropes vacuolisés, ou en voie de vacuolisation, ou encore fortement hypertrophiés. Nous n'avons pas réussi à identifier de cellules à prolactine dans cette hypophyse.

Les deux hypophyses de rats castrés, porteurs de la greffe tumorale, présentent un aspect tout à fait différent. Elles se caractérisent au premier coup d'œil par l'absence totale d'éléments gonadotropes vacuolisés. Les cellules gonadotropes se retrouvent aisément, mais elles sont petites et très chromophiles; on distingue sans peine les cellules FSH dont les granulations ont une teinte plus violacée. D'autre part, on relève, dans ces deux hypophyses, l'existence de très nombreuses cellules à granulations érythrosinophiles. Ces éléments se disposent fréquemment en revêtements palissadiques continus le long des sinusoïdes, ou peuvent même constituer des cordons homogènes. Ils sont apparemment très actifs, leurs granulations ne siègent qu'à l'un des pôles de la cellule, la zone golgienne est généralement bien visible et leur cytoplasme est encombré de flammèches ribonucléiques. Il s'agit indubitablement de cellules à prolactine dont l'abondance est telle qu'on a l'impression de se trouver en présence d'hypophyses de femelles en lactation.

L'hypophyse du mâle entier porteur d'une greffe tumorale ne se distingue en rien de celle des animaux préalablement castrés que nous venons de décrire. On y retrouve la même réduction de taille et la même chromophilie des cellules gonadotropes, elle est également le siège d'une hyperplasie massive des cellules à prolactine et celles-ci semblent à nouveau très actives.

Il n'est pas sans intérêt de signaler que pour le rat témoin de même âge, les deux formes gonadotropes sont nettement plus turgescentes et moins chromophiles; quelques-unes d'entre elles sont vacuolisées. D'autre part, on y retrouve bien quelques cellules à prolactine, reconnaissables à leurs grosses granulations érythrosinophiles, mais elles sont très dispersées et de taille exiguë; sous cette forme, leur présence est d'ailleurs constante dans l'hypophyse du rat mâle.

Discussion. — On sait de longue date que, chez le rat privé de ses gonades, l'administration d'androgènes entraîne la disparition des cellules de cas-

tration. L'absence de cellules gonadotropes vacuolisées chez des rats castrés porteurs de greffes d'une tumeur interstitielle du testicule qui, par ailleurs, provoque une hypertrophie massive des glandes annexes, n'est donc pas une constatation qui nous surprend. Elle confirme simplement le fait que ces greffons doivent sécréter des quantités massives d'androgènes. Cette inondation d'androgènes, d'origine tumorale, a entraîné l'effet bien connu d'une mise au repos des cellules gonadotropes, aussi bien chez l'animal entier que chez l'animal castré.

L'hyperplasie massive des cellules à prolactine semble plus surprenante. En réalité, elle résulte également de l'hypersécrétion d'androgènes. La même stimulation des cellules à prolactine a été observée chez des rats mâles entiers traités pendant trois semaines par de fortes doses de propionate de testostérone, de l'ordre de 2,5 à 5 mg par jour ([3]). Les androgènes agissent apparemment sur l'hypothalamus en levant l'inhibition que ce dernier exerce normalement sur l'activité galactogogue de l'hypophyse. Nous savons à l'heure actuelle que cette inhibition s'exerce par l'intermédiaire d'un médiateur. En effet, l'adjonction d'extraits hypothalamiques à des cultures d'hypophyse abaisse fortement le taux de prolactine sécrété par ces cultures [([4]), ([5])]. Il est bien connu, d'autre part, que les œstrogènes provoquent *in vivo* l'activation des cellules à prolactine. Or, des expériences récentes semblent bien démontrer que les œstrogènes agissent sur l'hypothalamus en entraînant la disparition du médiateur, inhibiteur de l'activité galactogogue. En effet, l'addition, à des cultures d'hypophyses, d'extraits d'hypothalamus prélevés chez des rats traités à l'œstradiol, n'exerce plus d'influence sur la libération de prolactine par ces cultures ([6]). Apparemment, les androgènes agissent de la même manière. Comme les œstrogènes, il est vraisemblable que les androgènes influencent un même centre hypothalamique responsable de la libération de deux médiateurs distincts : l'un stimulant les cellules gonadotropes, l'autre inhibant l'activité des cellules à prolactine. Ainsi s'explique qu'une tumeur, sécrétant des quantités massives d'androgènes, entraîne simultanément, comme l'administration d'œstrogènes ou de testostérone, une mise au repos des cellules gonadotropes et l'activation des cellules à prolactine.

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) R. Courrier, M. R. Rivière et A. Colonge, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1347.
([2]) R. Courrier, M. R. Rivière et A. Colonge, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3607.
([3]) J. L. Pasteels, *Ann. Endocrinol.*, 22, 1961, p. 257.
([4]) J. L. Pasteels, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2664.
([5]) P. K. Talwalker, A. Ratner et J. Meites, *Amer. J. Physiol.*, 205, 1963, p. 213; *voir aussi Programme de la 44e réunion de la Société américaine d'endocrinologie*, 1962, p. 19.
([6]) A. Ratner et J. Meites, *Endocrinol.*, 75, 1964, p. 377.

(*Laboratoire d'Endocrinologie du Collège de France*
et *Laboratoire d'Histologie*
de la Faculté de Médecine de Bruxelles.)

CYTOLOGIE. — *Étude cytogénétique du caryotype de* Dicrocœlium dendriticum *(Trématode Digénien)*. Note (*) de MM. **Georges Larrouy**, **Jacques Ruffié** et M[lle] **Liliane Malaspina**, transmise par M. Albert Vandel.

L'étude du stock chromosomique des diverses espèces de Trématodes Distomiens a été entreprise il y a plus d'un demi-siècle. En 1910, Dingley estime que *Dicrocœlium dendriticum* (Rudolphi) possède 20 chromosomes dans ses cellules diploïdes. En 1911, Schellenberg précise que *Fasciola hepatica* (L.) en a 12. Depuis, de nombreux travaux se sont ajoutés aux premiers sans que ces chiffres soient modifiés (1).

Tous les auteurs ont utilisé la méthode des coupes histologiques au niveau des tissus possédant un haut potentiel de multiplication. Toutefois, l'analyse des plaques de métaphase ne permet pas toujours une identification précise de chaque paire chromosomique.

Au contraire, l'étude des caryotypes en culture de cellules libres, telle qu'elle est pratiquée couramment pour les leucocytes humains (2), donne des résultats mieux interprétables.

C'est cette technique que nous avons appliquée à l'étude des caryotypes des helminthes parasites de l'Homme, dont une partie du cycle est intra-tissulaire. On peut penser en effet que les milieux utilisés pour les cultures de cellules sanguines de l'Homme pourront servir à celles des parasites tolérés par les tissus humains.

Nous rapportons ici les premiers résultats concernant la culture des cellules parenchymateuses de *Dicrocœlium dendriticum* et l'analyse de leurs caryotypes.

Matériel et méthodes. — Les *Dicrocœlium* utilisées sont vivants et proviennent de foies de moutons parasités.

Après un premier lavage de 20 mn dans du sérum chloruré isotonique, les douves sont plongées pendant la même durée dans un autre bain du même sérum additionné de deux à trois gouttes pour 100 ml de 6-sulfanil-amido-2.4-diméthylpyrimidine (Elcosine Ciba).

Elles sont ensuite dilacérées et finement hachées dans une goutte de sérum isotonique, de façon à libérer un lot aussi élevé que possible de cellules parenchymateuses.

— Le broyat cellulaire ainsi obtenu, dilué dans quelques gouttes de sérum est alors introduit à raison de trois à quatre gouttes par tube, dans une série de tubes à centrifuger à fond rond de 25 ml en pyrex. Ces tubes contiennent 20 ml de mélange suivant :

Sérum humain AB	5 ml
Milieu 199 de l'I. P. + antibiotiques	15 »
Phytohémagglutinine P	3 gouttes
» M	3 »
Liquémine	4 »

Hermétiquement bouchés, ils sont placés à l'étuve à 37° et sont agités matin et soir.

Au bout de 48 h, la culture présente l'aspect d'un coagulum qu'il faut remettre en suspension. On procède ensuite au blocage de la culture en ajoutant dans des tubes 2 ml d'une solution isotonique de colchicine à 0,004 % qu'on laisse agir 2 h.

On procède enfin à l'éclatement et à la fixation selon des méthodes identiques à celles utilisées en cytogénétique humaine : éclatement par

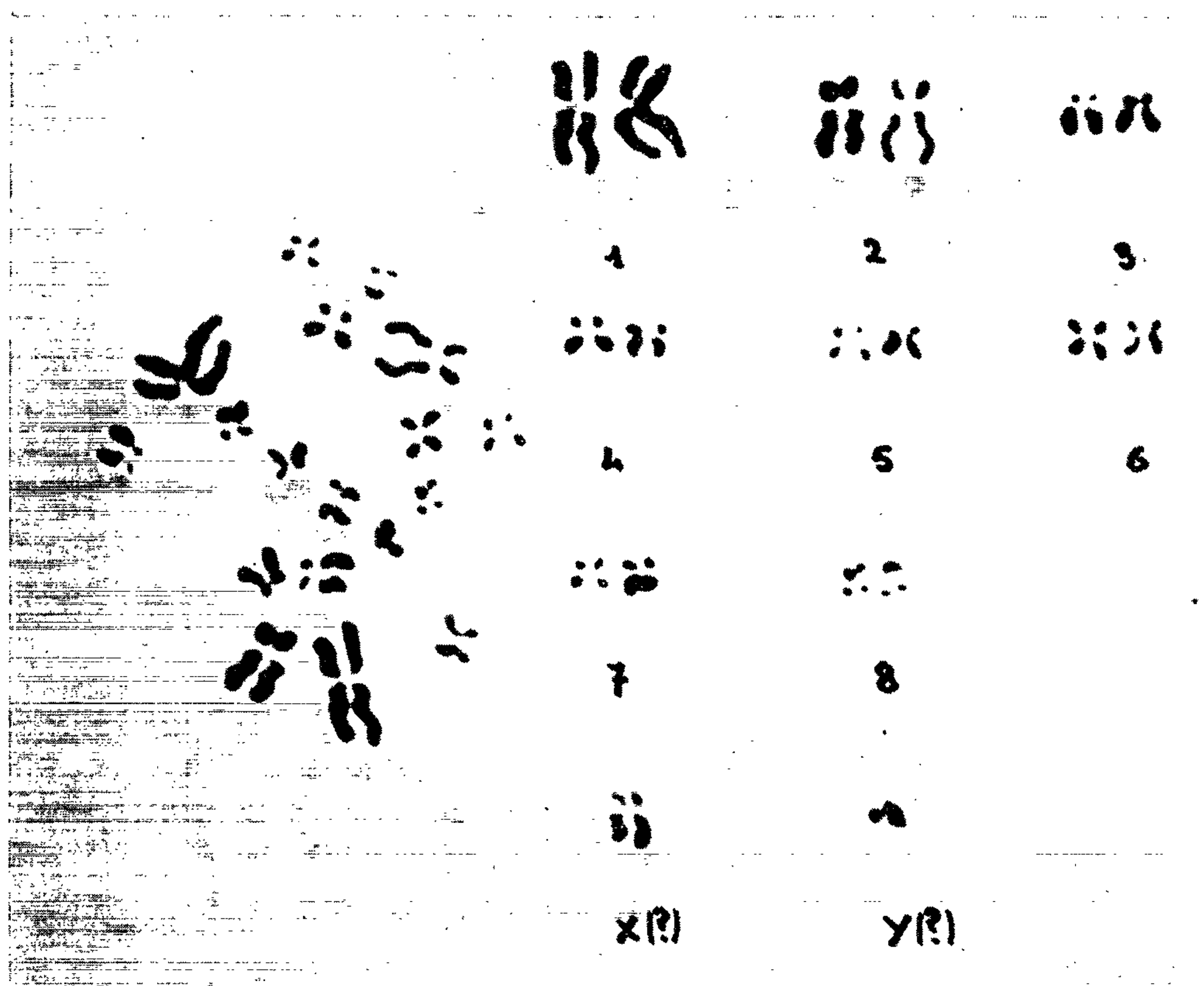


Fig. 1. — *Dicrocœlium dendriticum*. Caryotype diploïde normal.

solution hypotonique de citrate de sodium, fixation par le fixateur de Carnoy, étalement, hydrolyse, puis coloration au Giemsa.

Résultats. — La fréquence des mitoses est très variable, parfois très élevée (1 pour 200 à 300 cellules), parfois plus faible.

Le caryotype normal de *Dicrocœlium dendriticum* apparaît constitué de manière constante par neuf paires de chromosomes. En tenant compte de la taille du chromosome et de la position du centromère (*fig.* 1), on peut proposer la classification suivante. Il existe :

1° Une première paire constituée par de grands chromosomes à centromère submédian ([1]).

2° Une deuxième paire de chromosomes télocentriques un peu moins grands que ceux de la première paire ([2]).

3° Un groupe de trois paires de chromosomes télocentriques de taille décroissante :

— la première est presque acrocentrique (paire n° 3);

— la deuxième est nettement télocentrique (paire n° 4);

— la troisième possède un centromère submédian (paire n° 5).

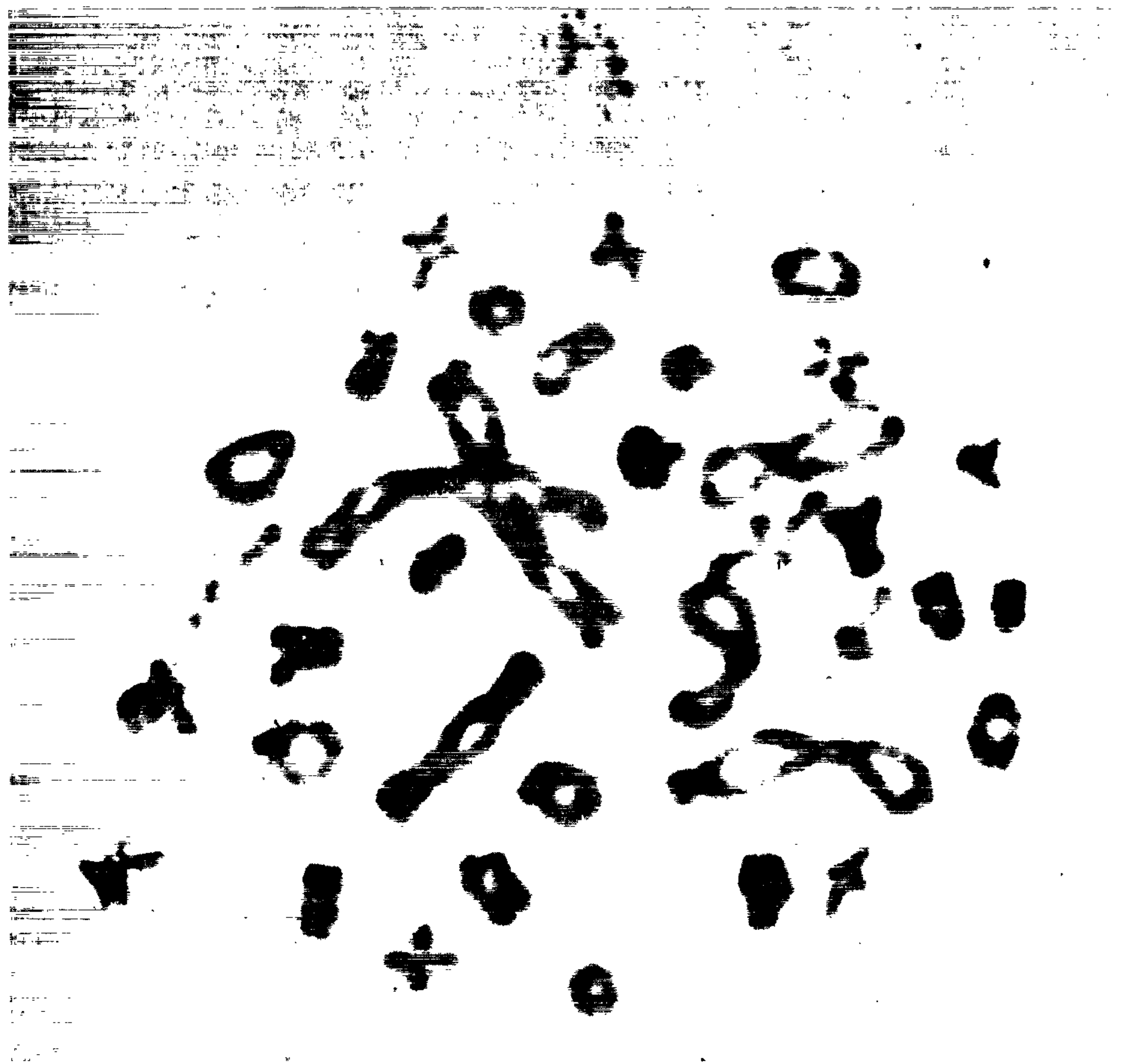


Fig. 2. — *Dicrocœlium dendriticum.* Mitose tétraploïde.

4° Un groupe de trois paires de chromosomes de taille décroissante, tous médiocentriques (nos 6, 7 et 8).

5° Enfin deux chromosomes non appariables paraissent représenter des hétérochromosomes;

— l'un est télocentrique, sa taille est intermédiaire entre celles des chromosomes des paires nos 2 et 3 (X ?);

— l'autre est un tout petit acrocentrique, le plus petit de tous les chromosomes du caryotype (Y ?)

Ainsi le nombre diploïde paraît égal à 18 chez *Dicrocœlium dendriticum* et non à 20 comme on le pensait naguère. Toutefois, il faut souligner que l'aneuploïdie mais aussi la polyploïdie vraie apparaissent fréquentes. Les cellules tétraploïdes (*fig.* 2) et même hexaploïdes ne sont pas rares au moins dans nos conditions de culture. Peut-être sont-elles liées au fort pouvoir régénérateur des cellules mésenchymateuses.

(*) Séance du 15 février 1965.

(1) H. G. BRITT, *Amer. Nat.*, 81, 1947, p. 276-296.

(2) P. S. MOORHEAD, P. C. NOWELL, W. J. MELLMAN, D. M. BATTIPS et D. A. HUNGERFORD, *Exp. Cell. Res.*, 20, 1960, p. 613.

(*Laboratoire de Parasitologie de la Faculté de Médecine et Laboratoire de Cytogénétique comparée du Centre d'Hémotypologie du C. N. R. S., Hôpital Purpan, Toulouse, Hte Garonne.*)

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Technique de culture de leucocytes pour l'étude chromosomique d'Amphibiens Urodèles diploïdes et hétéroploïdes.* Note (*) de M. André Jaylet [1], transmise par M. Albert Vandel.

Description d'une technique permettant d'obtenir des mitoses leucocytaires en culture *in vitro*, à partir de deux ou trois gouttes de sang d'un animal métamorphosé, sans le sacrifier.

A la suite des travaux de Nowell, Hungerford et Brooks (1958) [2], repris par Moorhead, Nowell, Mellmann, Battips et Hungerford (1960) [3], de nombreux chercheurs, modifiant parfois les techniques originales, ont utilisé les mitoses des leucocytes en culture pour les études chromosomiques chez l'Homme et quelques Mammifères. Lorsqu'on peut disposer d'environ 10 ml de sang, il est facile d'isoler les leucocytes pour les mettre en culture. Edwards et Young (1961) [4], Edwards (1962) [5] et Froland (1963) [6] obtiennent des résultats satisfaisants avec de très petites quantités de sang en améliorant la technique destinée à séparer les globules blancs des globules rouges.

Arakaki et Sparkes (1963) [7] décrivent une méthode qui s'applique toujours au sang de Mammifère mais dans laquelle la mise en culture se fait directement avec 0,2 ml de sang complet hépariné.

A ma connaissance, la mise en culture de leucocytes de Batraciens n'a été réalisée que sur *Necturus maculosus* par Seto, Pomerat et Kezer (1964) [8]. Ces auteurs travaillent sur 3 ml de sang et effectuent la mise en culture après avoir séparé les érythrocytes des leucocytes.

Chez *Pleurodeles waltlii*, animal de plus petite taille, on ne peut prélever que quelques gouttes de sang à moins de le traumatiser dangereusement. Je me suis donc proposé de déterminer la formule chromosomique des animaux de cette espèce à partir d'un volume sanguin très faible et en effectuant une mise en culture à partir du sang complet.

Les expériences portent sur des Pleurodèles adultes élevés au laboratoire : individus diploïdes à 24 chromosomes d'une part, individus hétéroploïdes (polyploïdes en particulier) d'autre part, obtenus par Beetschen [[9], [10]].

La mise en culture s'effectue dans des tubes en pyrex à fond rond d'une capacité de 40 ml, présentant une fermeture à vis avec capuchon en aluminium et joint en téflon. 20 ml de milieu sont introduits à l'avance dans chaque tube.

Plusieurs essais m'ont conduit à retenir un milieu de culture inspiré des travaux de Seto, Pomerat et Kezer [8]. Ce milieu a la composition suivante :

100 ml de « milieu de base » de Eagle modifié de manière à comporter une concentration doublée en acides aminés et en vitamines et préparé

dans une solution de Earle sans calcium mais avec une concentration en NaH_2PO_4 dix fois supérieure. Ce milieu convient aux cultures de suspensions cellulaires.

6 ml d'ultrafiltrat d'œuf entier (Microbiological Associates).

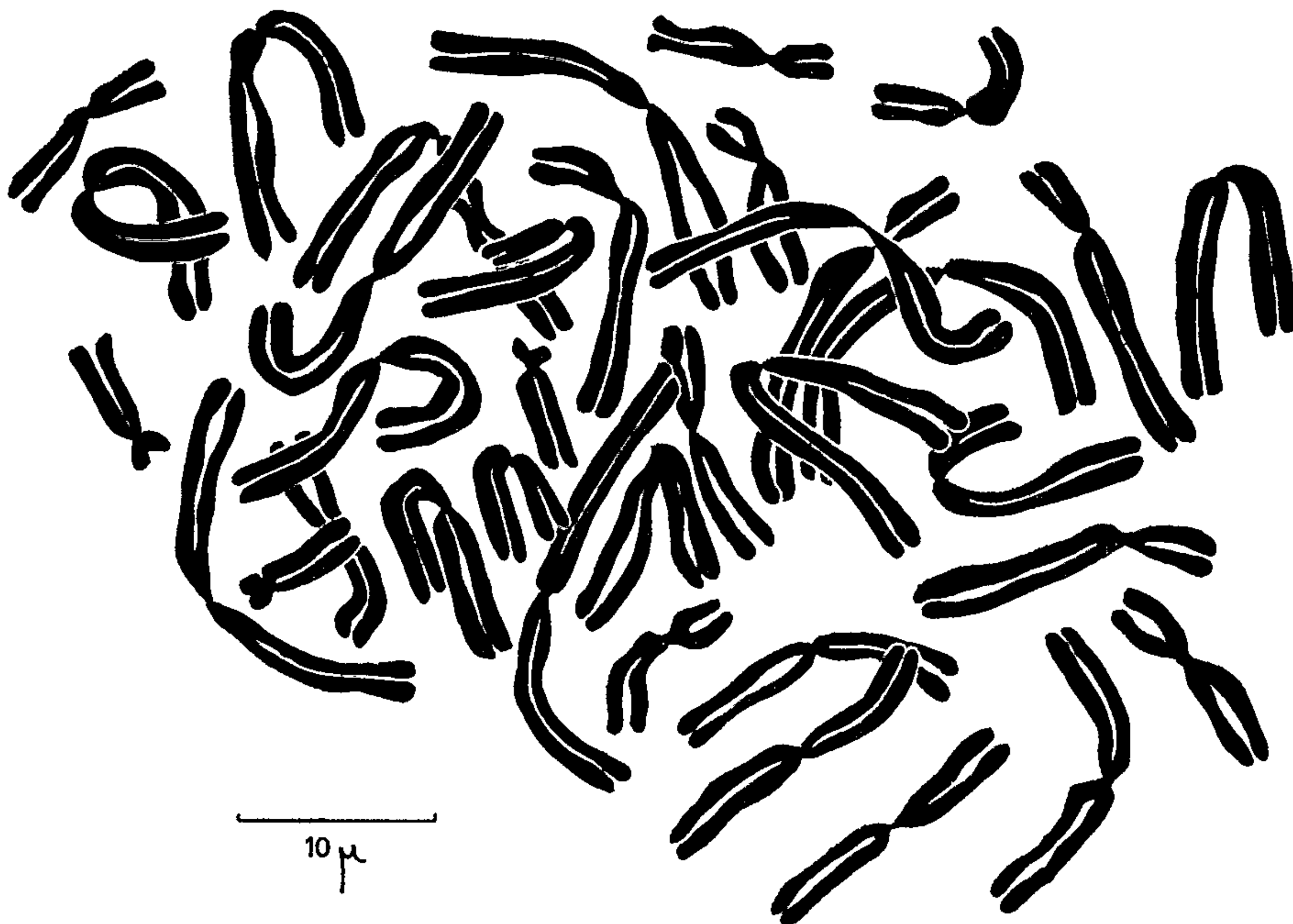
30 ml d'une solution à 2 % dans l'eau d'hydrolysat de lactalbumine (Difco).

11,8 ml de sérum de veau (Institut Pasteur).

6 ml de phytohémagglutinine M (Difco).

25 000 U. I. pénicilline (Spécilline G, Spécia).

5 mg de Streptomycine (Spécia).



Mitose colchicinique à 36 chromosomes
d'un leucocyte en culture d'individu triploïde de *Pleurodeles waltlii* Michah.

Les Pleurodèles séjournent pendant 24 h dans l'eau stérile. Au moment du prélèvement sanguin, un des membres postérieurs de l'animal est séché par application d'une compresse stérile. Un doigt de ce membre est alors sectionné. Le sang qui perle, aspiré rapidement à l'aide d'une pipette Pasteur très effilée, est aussitôt rejeté dans le milieu de culture. Il suffit d'introduire deux à trois gouttes de sang par tube. Les tubes, soigneusement rebouchés, sont laissés à l'étuve à 25°C pendant 48 à 72 h. 8 à 9 h avant que la culture ne soit arrêtée, une solution de colchicine est ajoutée de manière à obtenir une concentration en colchicine de 1/20 000.

Au moment de procéder à la fixation, le milieu, dans lequel les cellules ont été mises en suspension, est transféré dans un tube à centrifuger de forme conique; après 7 mn de centrifugation à 100 *g*, le surnageant est

rejeté. On verse alors délicatement dans le tube 5 ml d'éthanol acétique (éthanol : 3 parties; acide acétique : 1 partie) et l'on procède à une nouvelle mise en suspension des cellules. Le tube est laissé 45 mn à la température du laboratoire puis à nouveau centrifugé à 100 *g* pendant 7 mn. Le mélange fixateur surnageant est remplacé par de l'acide acétique à 45 % dans lequel on disperse les cellules. 30 mn plus tard, et après une nouvelle centrifugation, le surnageant est rejeté à l'exception de quelques gouttes. On obtient ainsi, après agitation, un liquide fortement concentré en cellules dont on prélève une petite goutte qu'on dépose sur une lame et qu'on recouvre d'une lamelle. La préparation est fortement pressée sous un cahier de papier filtre, puis placée sur un bloc de neige carbonique. Au bout de quelques minutes, la lamelle est décollée à l'aide d'une lame de rasoir. Après séchage à l'air de la préparation, celle-ci est hydrolysée pendant 12 mn dans HCl/N à 56°C puis rincée à l'eau et colorée par le mélange de Giemsa ou selon la méthode de Feulgen (*fig.* 1).

En général, un seul animal fournit assez de sang pour effectuer une mise en culture dans deux ou trois tubes. A partir d'un seul tube il est possible d'effectuer une quinzaine de préparations présentant chacune de 20 à 30 mitoses parmi lesquelles il est nécessaire de choisir les mieux étalées.

Des essais d'étalement des chromosomes faisant intervenir un choc hypotonique avant la fixation ne m'ont fourni que des mitoses à chromosomes trop peu dispersés ou trop fortement déspiralisés pour être lisibles. Il serait pourtant intéressant de pouvoir adapter une technique analogue à celle qu'on utilise couramment chez les Mammifères. Ces derniers possèdent, il est vrai, des chromosomes beaucoup plus courts et qui ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis des liquides hypotoniques. Dans les mitoses de Pleurodèle, les chromosomes les plus courts sont généralement bien étalés mais les plus longs (20 à 25 μ) se disposent de manière irrégulière.

Cependant, même si l'étude détaillée du caryotype [11] peut encore laisser à désirer, il est désormais possible, avec cette technique, d'examiner la formule chromosomique d'Amphibiens Urodèles adultes sans sacrifier les animaux en expérience. Cet avantage est très appréciable pour l'étude d'individus hétéroploïdes dont la formule a été établie à l'éclosion sur des mitoses d'épithélium caudal selon la méthode classique [(9), (10)] ou après traitement à la colchicine et écrasement [(12), (13)].

On peut aussi analyser sur la formule chromosomique des éléments sanguins, les conséquences de divers traitements d'ensemble infligés à l'organisme à diverses étapes de son développement.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) Les collaborateurs de M. le Professeur J. Ruffié, du Laboratoire de Cytogénétique du Centre de Transfusion sanguine de Toulouse, m'ont donné des conseils utiles.

(2) P. C. Nowell, D. A. Hungerford et C. D. Brooks, *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.*, 2, 1958, p. 331.
(3) P. S. Moorhead, P. C. Nowell, W. I. Mellmann, D. M. Battips et D. A. Hungerford, *Exp. Cell Res.*, 20, 1960, p. 613.
(4) J. H. Edwards et R. B. Young, *Lancet*, (ii), 1961, p. 48.
(5) J. H. Edwards, *Cytogenetics*, 1, 1962, p. 90.
(6) A. Froland, *Lancet*, (ii), 1962, p. 1281.
(7) D. T. Arakaki et R. S. Sparkes, *Cytogenetics*, 2, 1963, p. 57.
(8) T. Seto, C. M. Pomerat et J. Kezer, *Am. Naturalist*, 98, 1964, p. 71.
(9) J. C. Beetschen, *Bull. Biol. France Belgique*, 94, 1960, p. 12.
(10) J. C. Beetschen, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3068.
(11) J. C. Beetschen et A. Jaylet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3055.
(12) H. G. Callan et L. Lloyd, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B, 243, 1960, p. 135.
(13) L. Gallien, M. Labrousse et J. C. Lacroix, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5413.

(*Laboratoire de Biologie générale,*
Faculté des Sciences, 118, *route de Narbonne, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence et interprétation des effets de la décérébration et des sinus carotidiens sur la circulation cérébrale.* Note (*) de MM. **Laszlo Molnar** et **Jacques Seylaz**, présentée par M. Léon Binet.

Sur le Lapin, le CO_2 et l'asphyxie entraînent toujours une vasodilatation cérébrale. L'influence du CO_2 et de l'asphyxie après la décérébration est, inversement, vasoconstrictrice. Lorsque les influx venant des sinus carotidiens sont supprimés, le débit sanguin de l'écorce cérébrale est influencé passivement par les fluctuations de la pression artérielle. Ces observations semblent mettre en évidence l'importance du centre vaso-moteur du tronc cérébral et des sinus carotidiens dans la régulation de la circulation sanguine du cerveau.

Il est admis que les effets si marqués de l'anhydride carbonique et de l'asphyxie, sur le débit sanguin cérébral, résultent d'une diminution du tonus des muscles lisses des vaisseaux cérébraux, et d'une activité accrue des chemo-récepteurs, des centres vasomoteurs et respiratoires du tronc cérébral. Malgré ces actions complexes l'effet final du CO_2 est toujours une vasodilatation des vaisseaux cérébraux. On en déduit que l'action des influx nerveux vasoconstricteurs venant des centres vasomoteurs est plus faible que celle directement produite par ce gaz sur les muscles lisses de ces mêmes vaisseaux. La régulation d'origine nerveuse de la circulation sanguine cérébrale apparaît donc négligeable en ce cas.

L'un de nous a cependant pu montrer [Molnar et coll. ([4])] que le rôle des centres vasomoteurs bulbaires est net et important dans la régulation du débit sanguin cérébral.

Nous avons donc imaginé et mis au point une nouvelle méthode de mesure du débit sanguin cérébral. Celle-ci s'est montrée précise et d'une grande stabilité. Nous avons donc pu étudier le mécanisme d'action du CO_2 et en particulier, le rôle joué dans ce mécanisme par les sinus carotidiens et les centres vasomoteurs du tronc cérébral.

Méthode. — Notre méthode de mesure du débit sanguin cérébral emploie des thermistances. Elle est dérivée des techniques basées sur la dépendance directe de la conductibilité thermique du tissu et du débit sanguin [Gibbs ([1]), Ludwigs ([2]), Molnar et coll. ([3])]. Un perfectionnement de cette méthode apportée par l'un de nous [Seylaz ([5]), ([6])] utilise un système de contre-réaction ce qui donne une relation linéaire entre le débit sanguin et les variations du courant de chauffage de la thermistance. Ceci, entre autres, rend les mesures de débit semi-quantitatives et indépendantes de la température de la préparation.

L'animal utilisé a été le Lapin. Celui-ci est endormi par une association chloralose-uréthane, anesthésiques qui, contrairement aux barbituriques ne modifient pas la pression artérielle lorsqu'on procédera à la décéré-

bration. Celle-ci est nécessaire pour supprimer les effets qu'exercent les centres vaso-moteurs par l'intermédiaire du tronc cérébral. La décérébration est effectuée par section intercolliculaire suivant la technique de Sherrington. La mise hors fonction des sinus est réalisée soit par extirpation chirurgicale des bifurcations carotidiennes, soit par section des nerfs des sinus, soit par application de différentes drogues (xylocaïne, phénol) sur les sinus préalablement dénudés.

On enregistre simultanément la pression artérielle fémorale, le débit sanguin et la températures corticales ainsi que la respiration et l'activité électrique de l'écorce.

Résultats. — Chez l'animal normal, la pression artérielle est stable au cours des expériences (80 à 110 mm de mercure pour les animaux utilisés). Sous l'effet d'une brève inhalation (30 à 60 s) d'un mélange air/CO_2 contenant en moyenne 10 % de ce gaz ou d'une courte asphyxie (30 à 60 s), la pression artérielle et le débit sanguin cérébral s'accroissent fortement et ceci, avec une courte latence (3 à 7 s) (*fig.* A).

Chez les animaux décérébrés, l'inhalation de CO_2 ne provoque plus d'effet sur la pression artérielle qui reste stable ou s'accroît faiblement tandis qu'inversement le *débit sanguin cortical montre une très nette diminution qui apparaît avec* une courte latence également (3 à 7 s.) (*fig.* B et C).

Dans le cas où les sinus carotidiens ont été extirpés ou fonctionnellement exclus, on observe une augmentation de la pression artérielle générale qui passe de 80-110 mm de mercure à 110-130 et une très grande instabilité de son niveau. L'inhalation de CO_2 ou l'asphyxie, dans les mêmes conditions que précédemment, provoque très généralement une baisse de la pression artérielle et le débit cérébral suit alors *passivement* les fluctuations de cette dernière. On peut, cependant, se rendre compte à la fin de la manœuvre lorsque la pression est venue à un niveau stable, qu'une certaine augmentation du débit cérébral a eu lieu à l'inverse de ce qui se produit chez l'animal décérébré (*fig.* D).

Ces observations nous amènent à un certain nombre de conclusions qui nous paraissent importantes :

1° On ne saurait admettre plus longtemps que l'effet du CO_2 sur la circulation cérébrale est simplement dû à une action vasodilatatrice locale sur leur tunique musculaire lisse.

2° L'effet de la décérébration, qui inverse l'action du CO_2 sur la circulation cérébrale ne peut s'expliquer que par la suppression des influences inhibitrices descendantes qui proviennent du cortex et qui s'exercent sur les centres vasomoteurs du tronc cérébral. Ceux-ci ainsi soustraits à cette inhibition peuvent exercer pleinement leur action vasoconstrictrice (probablement par la voie des nerfs crâniens). Cette action fait plus que contrebalancer l'effet vasodilatateur local du CO_2.

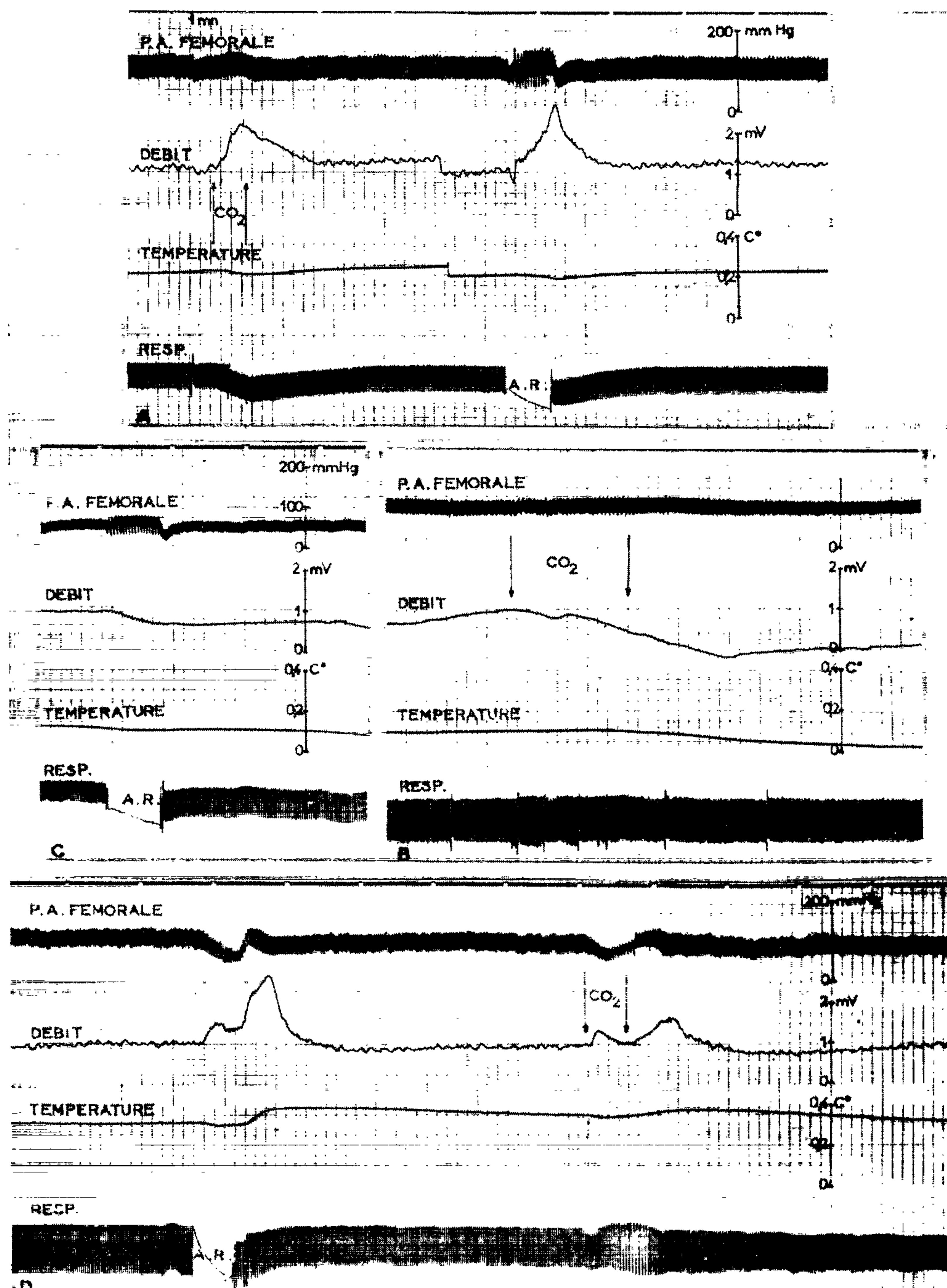


Fig. A à D.

Effet du CO_2 et de l'asphyxie
(arrêt respiratoire par l'occlusion de la canule trachéenne A. R.).
A, animal normal; B et C, animal décérébré;
D, animal privé du fonctionnement des sinus carotidiens.

Remarque. — Au débit nul correspond le point — 3,5 mV, ce qui nous permet d'estimer que les modifications moyennes observées varient de 20 à 30 % sous l'effet des interventions.

3° La suppression de sinus carotidiens détruit les mécanismes régulateurs et compensateurs qui assurent l'indépendance du débit sanguin cérébral par rapport à la pression artérielle.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) F. A. GIBBS, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 31, 1933, p. 141.
(2) N. LUDWIGS, *Pflügers Arch. Ges. Physiol.*, 259, 1954, p. 35.
(3) L. MOLNAR et A. CSANAKY, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 2269.
(4) L. MOLNAR et J. SZANTO, *Quart. Journ. Exp. Physiol.*, 49, 1964, p. 184.
(5) J. SEYLAZ, *J. Physiol.* (Paris), 54, 1964, p. 441.
(6) J. SEYLAZ, *Biophysik* (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Action de la morphine sur la ventilation pulmonaire du Rat anesthésié : étude polygraphique.* Note de M. CLAUDE ROZE, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude polygraphique de la mécanique respiratoire et de la ventilation pulmonaire, chez le Rat anesthésié, montre que la morphine provoque des troubles du passage de l'air au niveau des voies respiratoires supérieures; ce n'est qu'ensuite qu'elle produit ses effets dépressifs classiques. Un phénomène de tachyphylaxie est constaté pour les effets respiratoires immédiats de l'alcaloïde.

L'action dépressive de la morphine sur la fonction respiratoire n'a été l'objet que d'études assez peu nombreuses, chez le Rat, en raison des difficultés expérimentales [*voir* (1)]. Les seules données accessibles concernent le Rat éveillé et sous contrainte [(2), (3)]. Au cours de travaux sur la sécrétion biliaire et pancréatique externe du Rat anesthésié à l'éthyluréthane [(4), (5)], nous avons été conduit à préciser les effets de la morphine sur la respiration.

TECHNIQUES. — Des rats mâles, de souche Wistar CF (C. N. R. S.) sont anesthésiés à l'éthyluréthane (1,20 g/kg en injection intramusculaire unique). Leur température centrale est automatiquement régulée à 38°C (6). Sont enregistrés simultanément, grâce à des capteurs de déplacements et de pression : les mouvements antéro-postérieurs du thorax, ceux du diaphragme, le débit ventilatoire par intégration du signal de pression fourni par un masque pneumotachographique, dans lequel l'espace mort est supprimé grâce à une circulation d'air continue, la fréquence des mouvements respiratoires avec un diviseur de fréquence facilitant les mesures.

VALEURS DE BASE CHEZ DES ANIMAUX TÉMOINS. — La fréquence respiratoire est mesurée en valeurs absolues pendant 7 h; les valeurs moyennes maximale et minimale relevées sont de 96 et 81 mouvements/mn ($P = 0,10$). Le débit gazeux et l'amplitude des mouvements du thorax sont calibrés en variations relatives chez chaque animal. Pendant 1 h, chez 15 animaux, les valeurs moyennes relatives ne varient pas de plus de 2 %.

ACTION DE LA MORPHINE. — Le chlorhydrate de morphine (5 mg/kg) est administré en injection unique lente (3 mn) dans la veine fémorale.

Phénomènes immédiats. — La figure 1 montre un aspect fréquent : pendant quelques secondes (10 à 30) après le début de l'injection, l'air ne passe plus par les voies respiratoires, comme l'indiquent les pistes 2 et 5 du tracé. Toutefois, l'arrêt de la mécanique ventilatoire est de plus courte durée que l'arrêt du passage de l'air, comme le montrent les pistes 3 et 4. Des phénomènes du même type peuvent se reproduire spontanément dans l'heure suivante. De plus, on note fréquemment, dès le début de

l'injection, une élévation de la position moyenne du thorax par rapport à son niveau de base (*fig.* 2), sans qu'il y ait de dissociation entre le diaphragme et les élévateurs sternocostaux. Ces troubles immédiats du rythme et de l'amplitude ne se reproduisent plus si l'on administre une deuxième dose de morphine 1 h après la première, indiquant l'existence d'un phénomène de tachyphylaxie.

Phénomènes tardifs. — Après la phase des cinq premières minutes, l'effet de la morphine se stabilise et devient plus conforme aux caracté-

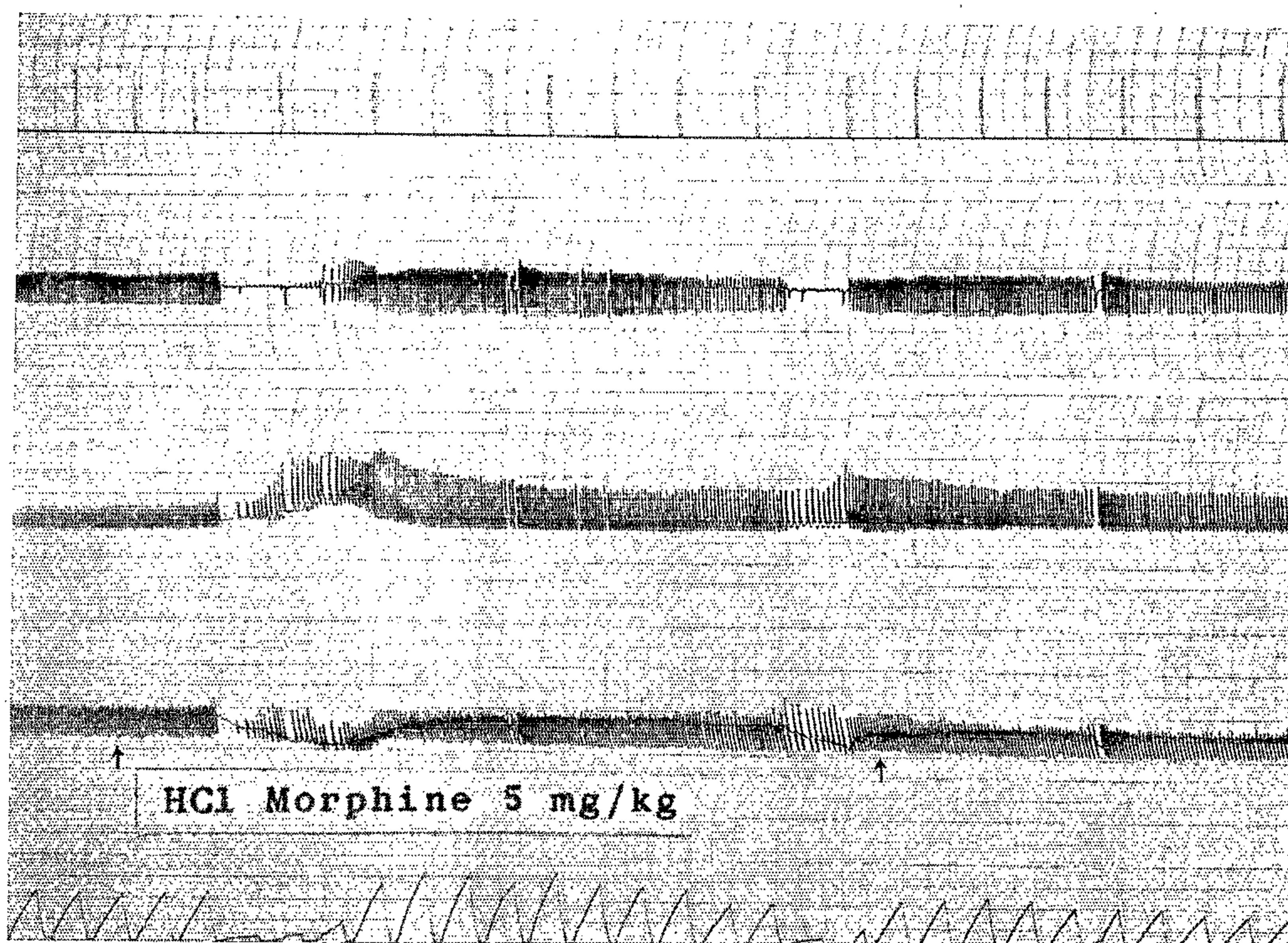


Fig. 1. — Effets immédiats de l'injection intraveineuse de 5 mg/kg de HCl morphine (les flèches marquent le début et la fin de l'injection). De haut en bas : 1, fréquence (un top tous les 20 cycles respiratoires); 2, pression différentielle en sortie du masque; 3, amplitude des mouvements du thorax; 4, amplitude des mouvements du diaphragme; 5, débit ventilatoire (la hauteur de chaque dent de scie est proportionnelle à la ventilation pendant les 10 s précédentes). Abscisses : 1 carreau = 5 mm = 5 s.

ristiques classiques. On constate, en effet, une diminution de l'amplitude thoracique, de la fréquence, de l'amplitude des mouvements du diaphragme et du débit ventilatoire. Des mesures ont été faites sur ces différentes grandeurs, relativement aux valeurs observées juste avant l'injection, qui ont été affectées de la valeur 1,00. La comparaison (tableau I) des variations de l'amplitude, de la fréquence et du produit amplitude-fréquence avec le débit gazeux montre que ces grandeurs ne reflètent pas fidèlement la ventilation, qui est déprimée davantage et beaucoup plus longtemps. D'autres phénomènes ont été également observés : diminution de la sensibilité au gaz carbonique, allongement du temps d'apnée dans le réflexe

de Hering Breuer inspiratoire et expiratoire, suppression des grands soupirs périodiques normalement présents dans nos conditions expérimentales.

TABLEAU I.

Variations relatives de l'amplitude thoracique, de la fréquence, du produit amplitude-fréquence et du débit ventilatoire après injection intraveineuse de morphine (5 mg/kg).

		Minutes après morphine.				
		1.	5.	15.	30.	60.
Amplitude (A)	M	1,41	1,01	0,89	0,86	0,96
	P	0,01	NS	NS	NS	NS
Fréquence (F)	M	0,89	0,78	0,76	0,80	0,84
	P	0,05	0,001	0,001	0,01	0,01
Produit A. F.	M	1,24	0,77	0,67	0,69	0,80
	P	0,05	0,01	0,01	0,001	0,01
Débit	M	0,97	0,52	0,53	0,55	0,56
	P	NS	0,001	0,001	0,01	0,01

M, moyennes (10 animaux); P, seuil de confiance de la différence à la moyenne théorique 1,00.

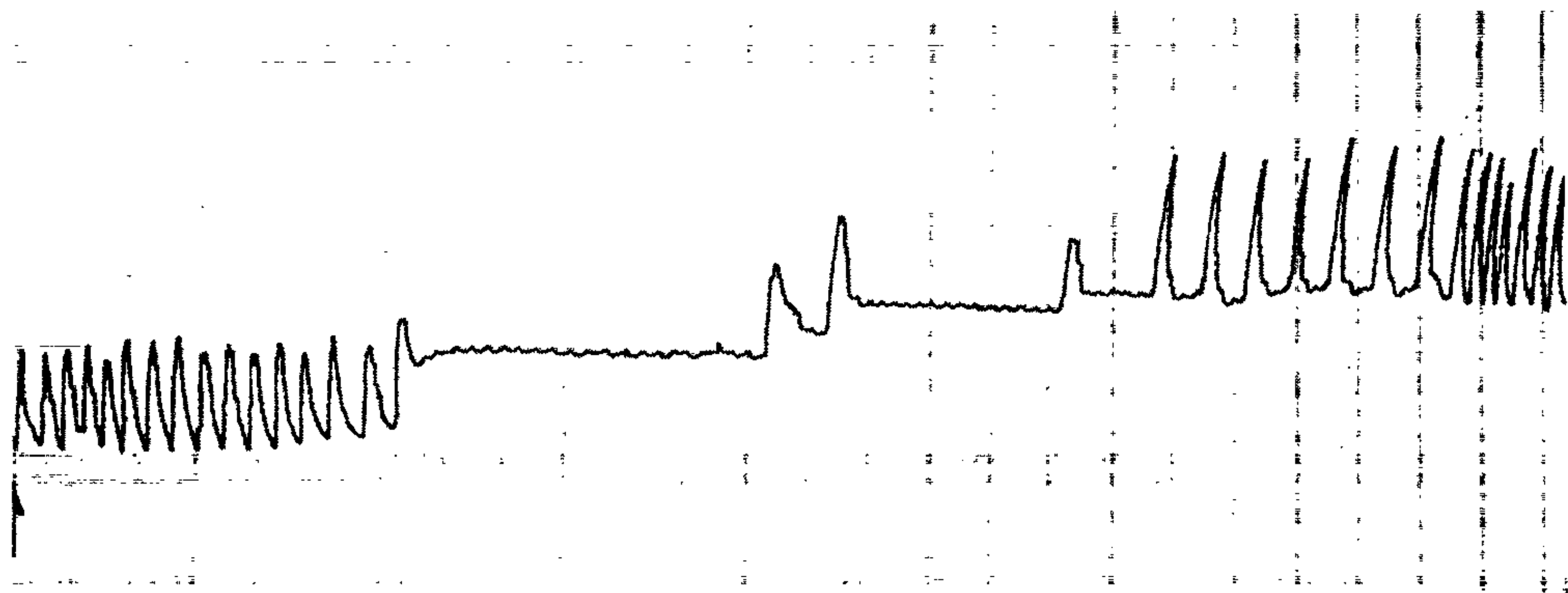


Fig. 2. — Augmentation du niveau de base au moment de l'injection de morphine (tracé d'amplitude thoracique : 1 carreau = 1 s).

DISCUSSION. — 1° Le mécanisme du blocage de la circulation de l'air, en dépit d'une importante activité musculaire inspiratoire, a été recherché. La contraction des bronchioles, d'abord observée chez le Chien ([1]), ne paraît pas en cause, car le phénomène ne se produit plus chez le Rat trachéotomisé. Il s'agit d'un obstacle au niveau des voies aériennes supérieures, et l'action de quelques drogues a été essayée. L'atropine (3 à 45 mg/kg en I. V.), la mépyramine (0,06 à 0,12 g/kg en I. M.), le méthysergide (10 mg/kg en I. M.), le métoclopramide (1 à 10 mg/kg en I. V.) ne suppriment pas le phénomène. La pilocarpine (10 à 30 mg/kg en I. V.) ne le produit pas à elle seule. L'histamine (1,5 mg/kg en I. V.) semble quelquefois le simuler. Les constatations nécropsiques après morphine révèlent un encombrement muqueux important de la région laryngée et conduisent à la conclusion que les troubles sont dus à la fois à une

diminution du calibre des voies aériennes supérieures, ainsi qu'à une aggravation de l'encombrement par des sécrétions muqueuses épaisses.

2° La tachyphylaxie observée pour les troubles immédiats du rythme et de l'amplitude survenant pendant l'injection intraveineuse de morphine est à rapprocher des phénomènes observés sur les contractions de la vessie, des bronchioles, sur la pression artérielle (Chien) et sur la diurèse (Souris) ([1]). Ces phénomènes de tachyphylaxie, dénommés encore « tolérance aiguë », sont jusqu'à présent assez mal expliqués [([7]), ([8]), ([9])]. Il a été constaté ([10]) avec la morpholinéthylmorphine une tachyphylaxie par voie veineuse sur l'animal entier, avec disparition des substances histaminiques du plasma. L'auteur suppose un épuisement des mastzellen en histamine ou sérotonine ([8]). Sachant que les effets respiratoires de l'histamine sont très difficiles à supprimer chez le Rat par les antihistaminiques, une telle hypothèse ne peut pas être rejetée dans notre cas.

3° L'allongement du temps d'apnée dans les réflexes de Hering Breuer, traduisant une augmentation de l'activité réflexe du vague, est analogue aux constatations faites chez le Lapin anesthésié à l'éthyluréthane ([11]).

4° Enfin, la comparaison des différentes méthodes de mesure de la fonction respiratoire utilisées montre que le produit amplitude-fréquence ne reflète pas quantitativement le débit gazeux pulmonaire. En effet, et tout particulièrement dans le cas de la morphine, la résistance introduite par la diminution du diamètre moyen des voies aériennes intervient entre le travail musculaire respiratoire et l'efficacité de la ventilation.

([1]) H. Krueger, N. B. Eddy et M. Sumwalt, *The Pharmacology of Opium Alkaloids*, Part. I (1 vol.), U. S. Government Printing Office, Washington, 1941, 811 pages.
([2]) H. G. Barbour et L. L. Maurer, *J. Pharm. Exper. Ther.*, 15, 1920, p. 305.
([3]) O. W. Barlow, *J. Lab. Clin. Med.*, 18, 1933, p. 785.
([4]) Ch. Debray, J. de la Tour, Ch. Vaille, C. Roze et M. Souchard, *J. Physiologie*, 54, 1962, p. 459.
([5]) C. Roze, *Thèse Doct. Méd.*, Paris, 1964, 248 pages.
([6]) C. Roze, *Prod. et Prob. Pharm.*, 19, 1964, p. 347.
([7]) L. Chevillard, *Thérapie*, 18, 1963, p. 720.
([8]) G. Valette, *Thérapie*, 18, 1963, p. 744.
([9]) E. C. Savini, *Actual. Pharmacol.*, 17, 1964, p. 117.
([10]) R. Cahen, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3530.
([11]) J. Fischlewitz, *Helv. Physiol. Acta*, 6, 1948, p. 455.

(*Laboratoire d'Hydrologie et Climatologie de la Faculté de Médecine* et *Laboratoire de Biologie cellulaire*, *Faculté des Sciences*, 7, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — *Isolement et étude physiologique de la face innervée d'une électroplaque à partir de l'organe de l'*Electrophorus. Note (*) de M. Carlos Chagas et Mlle Maria-Apparecida Esquibel, présentée par M. Alfred Fessard.

Une électroplaque isolée d'*Electrophorus electricus* est privée de la plus grande partie de sa face antérieure, non innervée. La portion résiduelle est une couche mince composée essentiellement de la face postérieure, partie innervée. Les potentiels d'action de cet élément isolé, leurs modifications par les curarisants ont été étudiés. Les résultats démontrent que la face innervée se comporte comme l'électroplaque intacte.

La préparation d'une électroplaque isolée, qui a été réalisée en premier lieu par E. Schoffeniels ([1]), a depuis lors été utilisée pour l'analyse de l'activité élémentaire du tissu électrique. Les électroplaques que nous avons employées sont celles de l'organe de Sachs de l'*Electrophorus*. Elles ont la forme d'un prisme de dimensions moyennes : $20 \times 1{,}8 \times 0{,}1$ mm. Des deux grandes faces, disposées perpendiculairement au grand axe de l'organe, seule la face postérieure est innervée [transmission de nature cholinergique ([2])]. Les travaux de Keynes et Martins-Ferreira ([3]) avaient bien établi, sur l'électroplaque totale et laissée en place, que seule cette face engendre le potentiel d'action et change de polarité pendant la décharge; mais on pourrait se demender si la face antérieure était nécessaire. Il était donc intéressant de réaliser une préparation où seule la face postérieure serait présente.

D. F. de Almeida, G. de Oliveira Castro, M. Miranda et C. Chagas ([4]) ont utilisé une première technique de préparation qui consistait essentiellement à rompre l'électroplaque en deux moitiés. Ils ont pu ainsi déterminer que l'acétylcholinestérase se distribuait au niveau de la face postérieure selon une mosaïque discontinue. Mais ils n'ont pu avec cette technique de clivage réussir à obtenir les activités électriques des plaques postérieures isolées. Plus récemment, nous avons réussi à préparer des faces postérieures partiellement isolées qui restaient activables par la stimulation électrique.

Dans notre préparation, un fragment de prisme d'organe de Sachs est prélevé, la peau enlevée, et sur une des plaques est enlevée une portion de la face antérieure. Cette électroplaque est ensuite séparée du reste du prisme. A la face postérieure restent ainsi liés, à chaque extrémité, des fragments de la face antérieure. Cette préparation est placée sur une petite fenêtre percée dans un support en téflon qui sert lui-même de séparation entre deux demi-cuves juxtaposées (*fig.* 1). Ce dispositif permet donc de changer les milieux qui baignent les deux côtés de la face postérieure. Deux électrodes stimulatrices (fils d'argent chlorurés, fixés dans un tube plein d'Agar-Ringer) sont placées à distance, une dans chaque cuve. Des électrodes de réception (pointes d'argent chloruré) sont placées à proximité de la plaque, des deux côtés de la fenêtre.

L'épaisseur de la zone médiane d'électroplaque conservée varie d'une préparation à l'autre autour d'une valeur moyenne de 50 μ. La fenêtre recouverte par l'électroplaque

mesure 4,8 mm². Pendant la période précédant l'expérimentation les deux compartiments sont remplis de la même solution physiologique (solution spéciale pour *Electrophorus*).

On sait que la stimulation électrique provoque dans l'organe intact deux types de réponses ([5]); l'une n'est produite que par une direction du courant et a une latence extrêmement courte. C'est la réponse directe (D, *fig.* 2). L'autre peut être produite sans exigence directionnelle et nécessite l'intervention des terminaisons nerveuses. C'est la « réponse

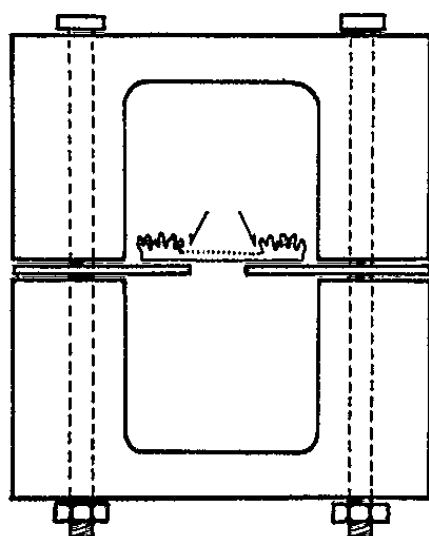


Fig. 1. — Schéma présentant une plaque isolée placée sur le support de téflon séparant deux réservoirs liquides. La face antérieure (plissée) a été enlevée sur la moitié environ de l'électroplaque (entre les deux flèches). La face postérieure est seule présente au niveau de la fenêtre.

indirecte » (I, *fig.* 2). Sur le type de préparation que nous venons de décrire, ces deux réponses apparaissent. Elles ne sont pas modifiées dans leur forme par la suppression partielle de la face antérieure (*fig.* 1). Le maintien de l'intégrité anatomique de l'électroplaque n'est donc pas nécessaire à son fonctionnement. L'amplitude du potentiel obtenu est

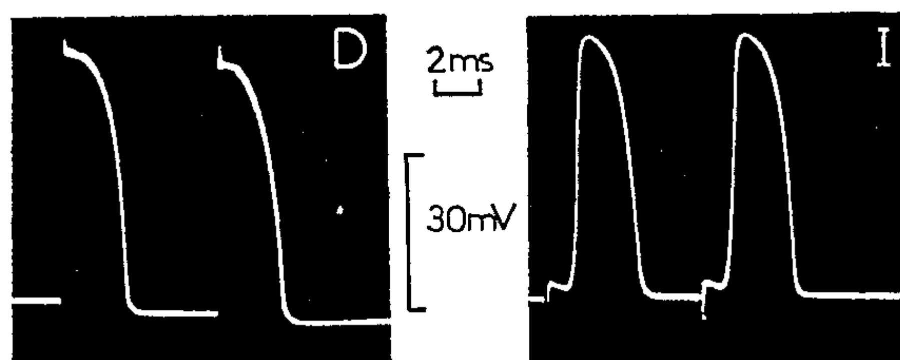


Fig. 2. — Deux exemples successifs (deux stimulations couplées dans chaque cas) de réponses directe (D) et indirecte (I) d'une plaque privée d'une portion de face antérieure (*voir* schéma *fig.* 1).

cependant réduite à environ 80 % de sa valeur, et cette réduction s'accentue quand la surface de face antérieure enlevée s'accroît.

L'action des substances curarisantes ou dépolarisantes a été étudiée sur cette préparation, les poisons étant successivement introduits dans l'un et l'autre bains. Un curarisant tel que la *d*-tubocurarine supprime uniquement la réponse indirecte et laisse intacte la réponse directe.

Les dépolarisants (décaméthonium, succinylcholine) suppriment les deux réponses. L'effet est quasi immédiat si les drogues sont introduites dans le milieu qui se trouve au contact de la face postérieure intacte, il est au contraire tardif ou nécessite des concentrations plus élevées lorsque les substances sont introduites dans l'autre bain, correspondant à la région privée de face antérieure. Comme sur l'organe intact, une application préalable de *d*-tubocurarine empêche pendant un temps assez long l'effet du décaméthonium ou de la succinylcholine ([6]).

En utilisant des curares marqués, nous avons recherché la distribution de la fixation du curare dans ce type de préparation. Nos mesures ont montré qu'ils sont fixés presque intégralement sur le fragment de la plaque qui se trouve démasqué par la fenêtre. Ce fait est en faveur d'un rôle peu important des deux fragments latéraux (où des résidus de face antérieure subsistent) dans les phénomènes électrophysiologiques que nous venons de décrire.

Le résultat le plus inattendu de cette recherche est l'existence d'une activité électrique dans une membrane séparant deux milieux d'égale concentration ionique : c'est ce qui se produit quand nos deux cuves sont remplies du même sérum. Il faut sans doute penser que la présence de la couche de tissus qui reste accolée à la membrane suffit à préserver les gradients de concentration ionique nécessaires au fonctionnement de la plaque.

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) E. Schoffeniels et Nachmansohn, *Bioch. Biophys. Acta*, 26, 1957, p. 1.
([2]) C. Chagas, L. Sollero et H. Martins-Ferreira, *An. Acad. Bras. Ci.*, 24, 1952, p. 213-219.
([3]) R. D. Keynes et H. Martins-Ferreira, *J. Physiol.*, London, 119, 1953, p. 315-351.
([4]) D. F. Almeida, G. Oliveira Castro, M. Miranda et C. Chagas, *Exp. Celles. R*, 29, 1963, p. 42.
([5]) D. Albe-Fessard, C. Chagas et H. Martins-Ferreira, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1015.
([6]) C. Chagas et D. Albe-Fessard, *Acta Physiol. Latino-amer.*, 4, 1954, p. 49-60.

(*Instituto de Biofisica,*
Universidade do Brasil, Rio-de-Janeiro.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets de la traite sur l'activité corticotrope hypophysaire des petits Ruminants en lactation.* Note (*) de MM. **Robert Denamur**, **Michel Stoliaroff** et **Jean Desclin**, présentée par M. Robert Courrier.

Plusieurs hormones antéhypophysaires (prolactine, STH, ACTH, TSH) participent activement à la galactopïèse chez les petits Ruminants [Cowie et coll., 1964 ([1]); Denamur, 1964 ([2])]. On sait, par ailleurs, que la succion mamelonnaire des femelles en lactation conduit dans plusieurs espèces (Ratte, Lapine, Cobaye) à une diminution importante et rapide de la teneur hypophysaire en prolactine [*voir* revue de Meites et coll., 1963 ([3])]. Il nous a paru alors intéressant de rechercher les effets de la traite sur les teneurs hypophysaires en hormones contrôlant l'entretien de la lactation de la Chèvre et de la Brebis. Nous avons essayé, en outre, de relier les variations de l'activité hormonale à l'aspect cytologique de l'antéhypophyse. Dans cette Note, nous nous limiterons à l'étude du contenu hypophysaire en ACTH.

Méthodes. — Les lobes antéhypophysaires et posthypophysaires sont obtenus dans les deux espèces à partir d'animaux abattus dans des conditions rigoureusement standardisées, soit avant la traite du matin, soit des temps croissants après cette dernière (5, 30, 45, 60 et 90 mn; cinq animaux à chaque stade).

Les antéhypophyses sont pesées, puis coupées en deux sagittalement. Une moitié fixée dans le Bouin-Hollande sublimé, puis colorée selon diverses techniques [Herlant, 1960 ([4])] sert à l'observation cytologique. L'autre moitié, ainsi que les lobes postérieurs sont pesés et broyés séparément dans une solution isotonique de ClNa, puis cryodéshydratés. L'activité corticotrope est extraite par l'acide chlorhydrique 0,1 N et après neutralisation, le dosage est effectué sur le Rat hypophysectomisé selon Sayers et coll. (1948) ([5]).

Nous avons, en outre, estimé les ascorbies surrénaliennes des brebis et des chèvres par la méthode de Bessey (1938) ([6]).

Résultats et discussion. — Les résultats sont consignés dans les tableaux I et II. Les aspects les plus intéressants qui s'en dégagent nous paraissent les suivants :

— *La traite diminue l'activité corticotrope des lobes antérieurs et postérieurs de l'hypophyse, dans les deux espèces étudiées.*

— *Au niveau de l'antéhypophyse, les phénomènes de décharge hormonale l'emportent sur les processus de synthèse, dès les premières minutes qui suivent la traite.* Ainsi, chez la Chèvre, la décroissance du contenu en ACTH déjà significative 5 mn après la traite (diminution de 29 %), atteint son maximum au bout de 30 mn (43 %). Une évolution semblable s'observe chez la Brebis, mais l'importance plus réduite du phénomène ne conduit

TABLEAU I.

Variations de l'activité corticotrope hypophysaire de la Chèvre, en fonction du temps de prélèvement après la traite.

Antéhypophyse.

Temps de prélèvement.	Quantités d'antéhypophyse administrée (µg) et déplétions correspondantes des ascorbies surrénaliennes du Rat hypophysectomisé (µg/100 mg). 125.	250.	500.	*p.*	ACTH en U. I./g d'antéhypophyse de Chèvre.
Témoins non traits...	68,7 ± 6,15	110,4 ± 3,5	138,4 ± 6,7		9,2 ± 0,4
5 mn après la traite...	48,4 ± 3,63	88,7 ± 9,74	128,2 ± 3,66	<0,01	6,6 ± 0,37
30 » » » ...	49,7 ± 4,24	79,1 ± 5,96	109,3 ± 8,51	<0,01	5,2 ± 0,48
45 » » » ...	51,7 ± 6,69	97 ± 3,41	114,2 ± 11,01	<0,01	6,27 ± 0,5
90 » » » ...	69,2 ± 13,54	123,8 ± 9,55	145,8 ± 33,55	NS à 0,05	10,5 ± 1

Posthypophyse.

Temps de prélèvement.	Quantités de posthypophyse administrée (µg) et déplétions correspondantes des ascorbies surrénaliennes du Rat hypophysectomisé (µg/100 mg). 250.	500.	1000.	*p.*	ACTH en U. I./g de posthypophyse de Chèvre.
Témoins non traits...	70,4 ± 3,33	108 ± 2,07	123,1 ± 7,19	–	4,6 ± 0,22
5 mn après la traite...	64,5 ± 3,81	108,2 ± 2,71	129,6 ± 9,17	NS à 0,05	4,6 ± 0,2
30 » » » ...	–	36,4 ± 2,74	69,4 ± 6,24	<0,01	1,8 ± 0,11
45 » » » ...	–	73,5 ± 3,71	106,7 ± 4,31	<0,01	2,2 ± 0,41
90 » » » ...	51,3 ± 7,91	113,8 ± 3,61	–	NS à 0,05	4,2 ± 0,14

à une différence significative qu'après 30 mn (32 %). Par suite, on constate dans les deux espèces une inversion dans l'importance des processus, ceux de synthèse surpassant alors ceux de libération. La reconstitution du stock d'ACTH antéhypophysaire est achevé en 1 h.

L'étude cytologique des hypophyses des chèvres et des brebis n'a pas permis d'observer de modifications parallèles aux variations de la teneur hypophysaire en ACTH. Dans les espèces animales où elles ont d'ailleurs été décrites [*voir* Herlant, 1964 (7)], les cellules corticotropes sont très pauvres en granulations. S'il en est de même chez les petits Ruminants, la décharge hypophysaire d'ACTH ne peut se traduire par une dégranulation notable des cellules corticotropes. Ceci rend leur identification très incertaine, tout au moins dans les expériences de brève durée du type rapporté ici.

TABLEAU II.

Variations de l'activité corticotrope hypophysaire de la Brebis, en fonction du temps de prélèvement après la traite.

Antéhypophyse.

Temps de prélèvement.	Quantités d'antéhypophyse administrées (µg) et déplétions correspondantes des ascorbies surrénaliennes du Rat hypophysectomisé (µg/100 mg). 62,5.	125.	250.	*p*.	ACTH en U. I./g d'antéhypophyse de Brebis.
Témoins non traits...	82,2 ±13,6	92,2 ±7,1	130,8 ± 8,5	–	10,1 ±0,75
5 mn après la traite...	108,6 ± 7,7	95,2 ±9,9	115,6 ± 7,8	NS à 0,05	8,6 ±0,79
30 » » » ...	75,7 ± 6,9	78,1 ±3,37	108,1 ± 7,1	$0{,}005 > p < 0{,}01$	6,88 ±0,72
60 » » » ...	88 ±6,3	101,5 ±7,3	148,7 ±13,2	NS à 0,05	12,4 ±0,75

Posthypophyse.

Temps de prélèvement.	Quantités de posthypophyse administrées (µg) et déplétions correspondantes des ascorbies surrénaliennes du Rat hypophysectomisé (µg/100 mg). 250.	500.	*p*.	ACTH en U. I./g de posthypophyse de Brebis.
Témoins non traits...	83,3 ±10,7	128,7 ±15,9	–	5,7 ±0,51
5 mn après la traite...	44,2 ±10	63,6 ± 7,8	<0,01	1,8 ±0,59
30 » » » ...	52 ± 6,98	122,2 ± 9,3	NS à 0,05	4,5 ±0,37
60 » » » ...	64,2 ±11,1	111,1 ±13,9	NS à 0,05	4,3 ±0,52

— *La traite semble modifier plus profondément l'activité corticotrope posthypophysaire que celle de l'antéhypophyse* (diminution maximale de 2 % chez la Chèvre, 69 % chez la Brebis). De nouvelles expériences seront cependant nécessaires pour déterminer si les activités corticotropes posthypophysaires présentent, sous l'action de la traite, une cinétique d'évolution différente de celle du lobe antérieur. On sait en effet, que Mialhe-Voloss (1958) ([8]), Rochefort et coll. (1959) ([9]), ont précédemment signalé une baisse très rapide de l'activité corticotrope posthypophysaire sous l'influence des stimuli dits « neurotropes ».

L'activité corticotrope du lobe postérieur de la Chèvre et de la Brebis qui représente, par gramme de glande fraîche, la moitié de celle du lobe antérieur et équivaut en valeur absolue à 5 % de la quantité d'ACTH contenue dans l'antéhypophyse ne paraît pas résulter entièrement de la présence de l'αMSH et de l'ADH. En effet, si l'αMSH [Steelman et Guillemin, (1959) ([10])] et l'ADH [Royce et Sayers, 1958 ([11])] peuvent agir directement au niveau des surrénales, les doses nécessaires pour observer une telle action sur les ascorbies surrénaliennes de la Ratte

hypophysectomisée sont très supérieures à celles présentes dans nos extraits posthypophysaires (tout au moins dans la limite des quantités administrées). D'autre part, les très faibles quantités d'ADH libérées au cours de la traite de la Chèvre [*voir* Denamur, 1965 ([12])] ainsi que la constance de l'activité ocytocique posthypophysaire ne peuvent expliquer l'évolution de l'activité corticotrope que nous avons enregistrée.

Enfin, il nous a été possible d'observer chez la Chèvre une variation de l'ascorbie surrénalienne (en milligrammes pour 100 g, respectivement pour les cinq stades étudiés : 176 ± 5, 176 ± 6, 136 ± 5, 157 ± 7, 169 ± 7) qui s'accorde avec l'évolution de l'ACTH hypophysaire, et les observations de Tabachnick et coll. (1951) ([13]) chez la Souris. Par contre, chez la Brebis aucune altération de la vitamine C des surrénales ne survient après la traite et cette espèce semble se comporter comme la Chatte, la Chienne, la Lapine, qui possèdent des ascorbies surrénaliennes relativement insensibles à l'ACTH [Elton et coll., 1959 ([14])].

Ainsi, il apparaît que chez les petits Ruminants, la traite pratiquée dans des conditions d'environnement standard et selon un rite auquel les animaux sont parfaitement accoutumés amène une variation de l'ACTH antéhypophysaire plus rapide et proportionnellement aussi importante que les « stress » les plus nocifs chez la Ratte. Nous envisagerons dans une prochaine Communication le rôle qu'on peut attribuer à cette décharge hypophysaire en ACTH dans l'entretien de la lactation (on sait que l'interruption chirurgicale des trajets nerveux entre la glande mammaire et le système hypothalamus-hypophysaire permet dans ces espèces le déroulement d'une lactation relativement importante [*voir* Denamur, 1965 ([12])]) ainsi que la nature des stimulus mammaires qui agissent sur les activités corticotropes des deux lobes hypophysaires.

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) A. T. Cowie, G. S. Knaggs et J. S. Tindal, *J. Endocrin.*, 28, 1964, p. 267.
([2]) R. Denamur, *IIe Intern. Congr. Endocrin.*, 1964 (*Excerpta Medica*) (sous presse).
([3]) J. Meites, C. S. Nicoll et P. K. Talwalker, in *Advances in Neuro Endocrinology*, 1963, p. 238, Éd. A. Nalbandov, Univ. Illinois, Urbana.
([4]) M. Herlant, *Bull. Micr. appl.*, 10, 1960, p. 37.
([5]) M. A. Sayers, G. Sayers et C. A. Woodbury, *Endocrin.*, 42, 1948, p. 379.
([6]) O. A. Bessey, *J. Biol. Chem.*, 126, 1938, p. 771.
([7]) M. Herlant, *Intern. Rev. Cytol.*, 17, 1964, p. 299.
([8]) C. Mialhe-Voloss, *Acta Endo.*, suppl. 35, 1958.
([9]) G. J. Rochefort, J. Rosenberger et M. Saffram, *J. Physiol.*, 146, 1959, p. 105.
([10]) S. L. Steelman et R. Guillemin, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 101, 1959, p. 600.
([11]) P. C. Royce et G. Sawyers, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 98, 1958, p. 70.
([12]) R. Denamur, *Dairy Sc. Abst.*, 1965 (sous presse).
([13]) I. A. Tabachnick et J. J. Trentin, *Fed. Proc.*, 10, 1951, p. 339.
([14]) R. L. Elton, I. G. Zarrow et M. X. Zarrow, *Endocrin.*, 65, 1959, p. 152.

(*Laboratoire de Physiologie de la Lactation, C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise et Faculté de Médecine et de Pharmacie, Laboratoire d'Histologie, 97, rue aux Laines, Bruxelles, Belgique.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Hypophysectomie et thyrocalcitonine.* Note (*) de MM. **Gérard Milhaud** et **Mohsen S. Moukhtar**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'hypophysectomie ne modifie ni la teneur en thyrocalcitonine de la glande thyroïde ni l'aspect histologique des cellules parafolliculaires.

Il est bien connu que la thyroïde est sous la dépendance de l'hypophyse et la découverte du principe hypocalcémiant de la thyroïde, la thyrocalcitonine [(1), (2), (3)] pose la question de savoir si l'hypophysectomie, qui inhibe la synthèse des hormones thyroïdiennes iodées, perturbe ou non l'activité hypocalcémiante de la thyroïde. Nous avons apprécié indirectement la formation des dérivés iodés en mesurant la captation d'iode 131 par la thyroïde et estimé la teneur en thyrocalcitonine en mesurant l'hypocalcémie provoquée par l'injection de l'extrait de thyroïde chez le Rat normal. Enfin, les résultats obtenus ont été confrontés avec l'aspect des images histologiques de la thyroïde avec l'intention d'observer l'aspect des structures qui sécréteraient la thyrocalcitonine (4).

Techniques : 30 rats mâles Wistar âgés de 50 jours et pesant en moyenne 124 g sont ou hypophysectomisés par voie rétropharyngienne (17 animaux) ou servent de témoins (13 animaux). Quatre animaux qui présentent des signes morphologiques d'hypophysectomie partielle sont écartés.

Les groupes expérimentaux sont constitués comme suit :

I. Cinq rats hypophysectomisés depuis 7 jours (—H, 7 jours);
II. Cinq rats témoins (T, 7 jours);
III. Quatre rats hypophysectomisés depuis 14 jours (—H, 14 jours);
IV. Quatre rats témoins (T, 14 jours).

En outre, quatre rats hypophysectomisés et quatre rats témoins sont utilisés pour l'étude histologique.

Mesure de la captation de l'iode 131. — On injecte par voie sous-cutanée 1 μCi d'iode 131 le 6e jour aux rats des groupes I et II et le 13e jour aux rats des groupes III et IV; 24 h plus tard, les thyroïdes sont prélevées et chaque glande est immédiatement plongée dans 2 ml d'acide chlorhydrique 0,1 N glacé. La radioactivité est mesurée dans un cristal-puit à l'aide d'un compteur à scintillation.

Dosage de la teneur en thyrocalcitonine. — Les thyroïdes provenant des animaux d'un même groupe expérimental sont homogénéisées ensemble en milieu chlorhydrique dans un broyeur en verre. Le dosage de la thyrocalcitonine est fait à l'aide de rats mâles Wistar pesant 120 g environ (1). Les animaux sont privés de nourriture depuis 16 h mais boivent librement de l'eau sucrée à 5 %. Deux groupes de 4 à 5 rats reçoivent une

injection sous-cutanée, soit d'extrait thyroïdien, soit d'extrait de muscle préparé comme il a été décrit pour l'extrait thyroïdien. Une heure après l'injection, du sang est prélevé dans le sinus rétroorbitaire et la calcémie est dosée par photométrie de flamme. La différence entre les calcémies moyennes permet de déterminer la quantité de thyrocalcitonine présente dans l'extrait : une unité de thyrocalcitonine abaisse la calcémie de 1 mg/l de sérum [5].

Préparations histologiques. — Les thyroïdes sont plongées dans l'azote liquide et coupées au cryostat (8 μ). Les coupes obtenues sont, soit incubées pour mettre en évidence la phosphatase acide [6], soit colorées à l'hématoxyline éosine.

Résultats. — Le tableau I rapporte l'effet de l'hypophysectomie sur la captation de l'iode 131 par la thyroïde; on retrouve la diminution bien connue de la fixation, qui s'accentue avec l'ancienneté de l'hypophysectomie.

TABLEAU I.

Fixation de l'iode 131 par la thyroïde.

Groupes.	Nombre de rats.	Taux moyen de fixation d'iode 131 (% de la dose administrée).
Hypophysectomisé, 7 jours	5	0,35
Témoin, 7 jours	5	1,97
Hypophysectomisé, 14 jours	4	0,16
Témoin, 14 jours	4	1,96

Il ressort du tableau II que la teneur moyenne en thyrocalcitonine de thyroïdes provenant d'animaux hypophysectomisés depuis 7 jours ou depuis 14 jours est la même que celle des thyroïdes des animaux témoins.

TABLEAU II.

Activité hypocalcémiante de la thyroïde.

Extrait injecté.	Nombre de rats.	Calcémie (mg/l) (*).
10 mg muscle	5	117 ± 2,76
3/4 thyroïde (— H, 7 jours)	5	98 ± 1,70
3/4 thyroïde (T, 7 jours)	5	96 ± 1,05
10 mg muscle	4	112 ± 2,64
3/4 thyroïde (— H, 14 jours)	4	89 ± 4,26
3/4 thyroïde (T, 14 jours)	4	87 ± 6,09

(*) Moyenne et erreur type de la moyenne.

Les figures 1 et 2 montrent l'image d'une thyroïde normale et celle d'une thyroïde provenant d'un rat hypophysectomisé depuis 15 jours.

Sur la figure 2 les cellules principales sont aplaties par rapport à celles de la figure 1; par contre, les cellules parafolliculaires sont semblables dans les deux préparations. En outre, l'activité de la phosphatase acide

des cellules principales est nettement diminuée chez l'animal hypophysectomisé par rapport à l'animal normal, alors que l'activité phosphatasique des cellules parafolliculaires est identique dans les deux cas.

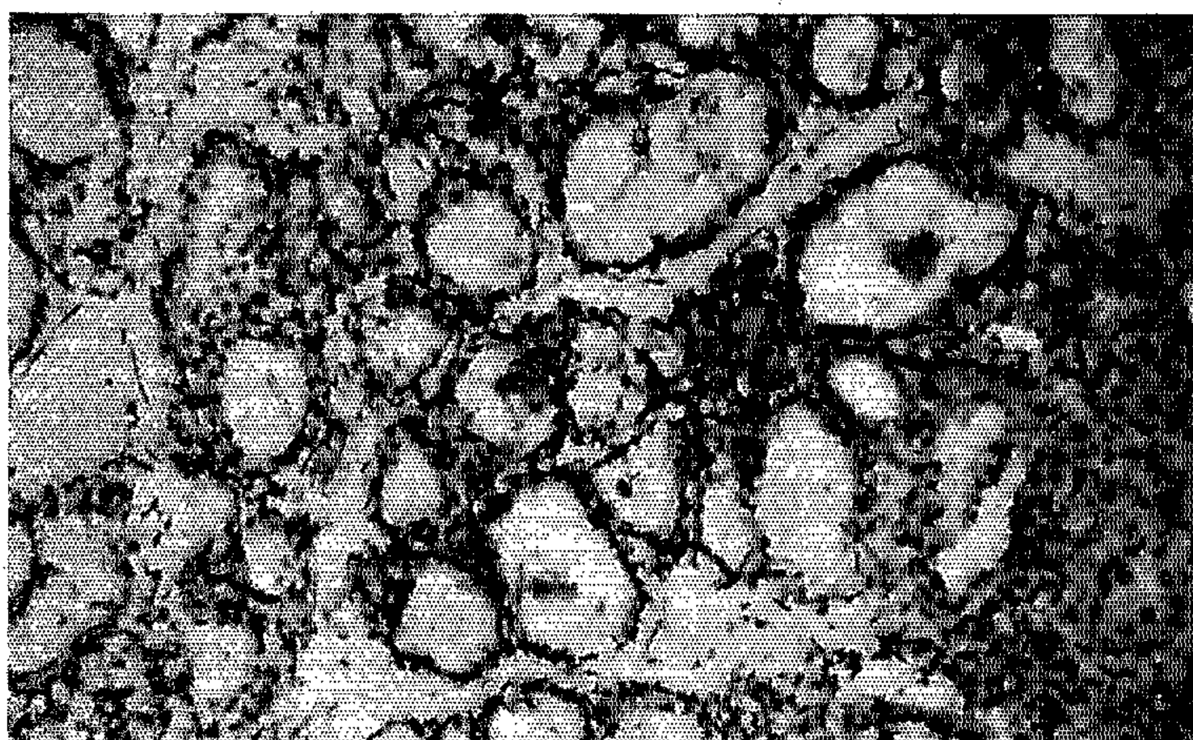


Fig. 1. — Thyroïde de rat normal (G × 300).

Discussion. — Il ressort de ce qui précède que l'hypophysectomie ne modifie pas la teneur en thyrocalcitonine de la thyroïde 14 jours après l'opération, alors que la fixation d'iode 131 est devenue négligeable. Bien que la concentration d'un médiateur dans la glande endocrine qui le produit ne soit pas nécessairement une mesure de l'activité de cette glande, il semble logique d'admettre que l'hypophysectomie ne modifie pas la synthèse de la thyrocalcitonine, du moins au cours de la période expérimentale.

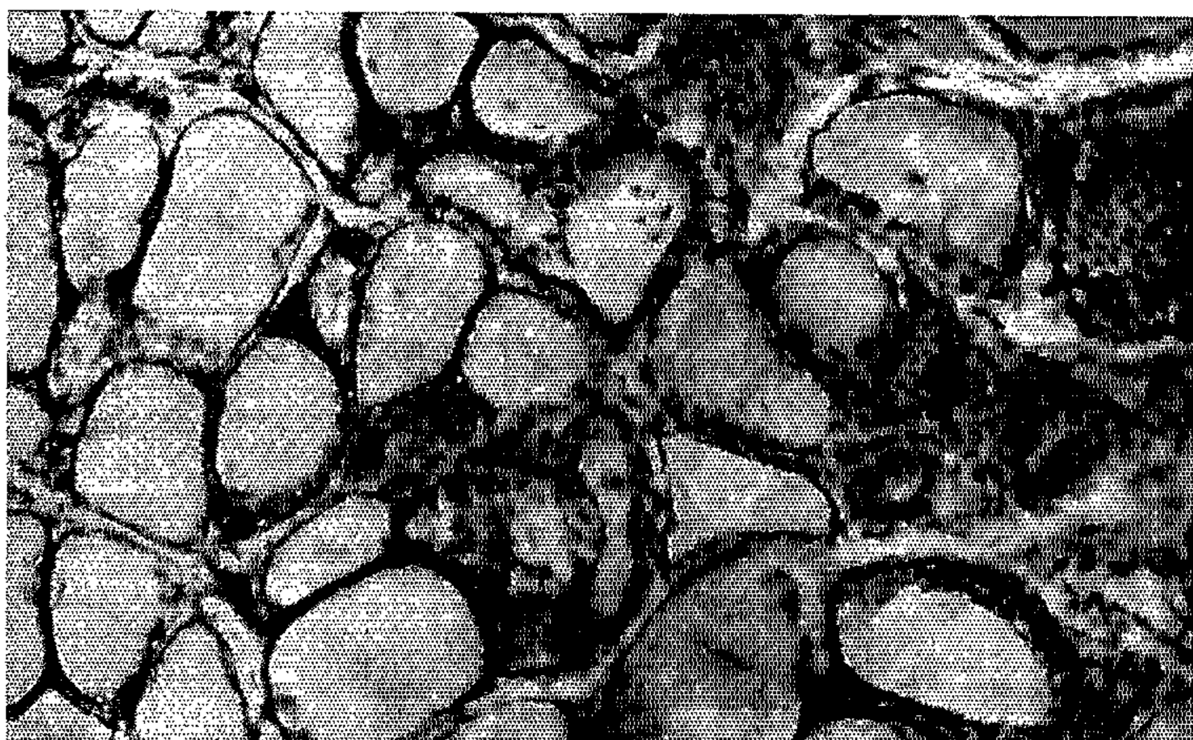


Fig. 2. — Thyroïde de rat hypophysectomisé depuis 15 jours (G × 300).

Les résultats histologiques s'accordent avec les constatations précédentes puisqu'ils montrent une atteinte des cellules principales et une conservation des cellules parafolliculaires. Or les variations de l'activité phosphatasique de ces dernières en fonction de la calcémie ont conduit à leur attribuer la production de la thyrocalcitonine ([4]).

Le maintien d'une calcémie normale chez l'hypophysectomisé [([7]), ([8]), ([9])] a été expliqué en admettant que l'activité hypercalcémiante de la parathyroïde ne dépendait pas de la sécrétion hypophysaire ([7]). Ce problème devrait être repris en tenant compte de l'existence éventuelle d'un facteur hypocalcémiant parathyroïdien ([10]). En tout état de cause, les constatations présentées ici montrent qu'il faut faire intervenir l'activité hypocalcémiante de la thyroïde dans le maintien de la calcémie de l'hypophysectomisé.

Conclusion. — L'hypophysectomie dissocie les deux fonctions de la thyroïde : elle inhibe considérablement la production d'hormones iodées et ne modifie pas l'activité hypocalcémiante de la glande. Le maintien d'une calcémie normale chez l'animal hypophysectomisé s'expliquerait donc par la conservation de l'activité des facteurs antagonistes parathormone et thyrocalcitonine.

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) P. F. Hirsch, G. F. Gauthier et P. L. Munson, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 244.

([2]) G. V. Foster, A. Baghdiantz, M. A. Kumar, E. Slack, H. A. Soliman et I. Mac Intyre, *Nature*, 202, 1964, p. 1303.

([3]) R. V. Talmage, J. Neuenschwander et L. Kraintz, *Endocrinology*, 76, 1965, p. 103.

([4]) G. V. Foster, I. Mac Intyre et A. G. E. Pearse, *Nature*, 203, 1964, p. 1029.

([5]) A. Baghdiantz, G. V. Foster, A. Edwards, M. A. Kumar, E. Slack, H. A. Soliman et I. Mac Intyre, *Nature*, 203, 1964, p. 1027.

([6]) A. G. E. Pearse, *Histochemistry Theoretical and Applied*, J. et A. Churchill, Londres, 1960.

([7]) W. H. Carnes, J, Osebold et H. C. Stoerk, *Amer. J. Physiol.*, 139, 1943, p. 188.

([8]) M. S. Moukhtar, A. G. Cherian, G. Milhaud et J.-P. Aubert, *Bone and Tooth Symposium*, II. J. J. Blackwood, Pergamon Press, 1964, p. 103.

([9]) I. L. Geschwind, *Mineral Metabolism*, C. L. Comar et F. Bronner, Academic Press, 1, part B, 1963, p. 390.

([10]) D. H. Copp, E. C. Cameron, B. A. Cheney, A. G. F. Davidson et K. G. Henze, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 638.

(Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.)

BIOLOGIE. — *Possibilités inattendues de manipulation chez l'Épinoche* (Gasterosteus aculeatus). Note (*) de Mlle **Bernadette Muckensturm**, présentée par M. Robert Courrier.

L'Epinoche peut enlever toute sorte d'obstacles qui l'empêchent de pénétrer dans son nid en manifestant des possibilités manipulatrices inattendues et en employant des techniques très variables suivant les individus.

On a admis pendant longtemps que les possibilités de comportement complexe étaient réduites chez les poissons, à cause de leur absence d'appendices préhensiles. Cependant Welty (1) et Lenkiewicz (2) ont montré que les poissons parvenaient très vite à apprendre un labyrinthe. Meesters (3) prouve, d'autre part, que les Épinoches distinguent fort bien les unes des autres des formes géométriques variées, même si l'on fait subir à ces figures des rotations partielles. La distinction des tailles respectives des figures peut être très fine [Rowley (4)]. L'apprentissage et le conditionnement se réalisent sans difficulté et les *Tilapia* [Haralson et Bitterman (5)] peuvent même apprendre à appuyer sur un levier pour obtenir des vers.

Chez l'Épinoche les remarquables travaux de l'École objectiviste ne se sont attaqués jusqu'ici qu'au comportement précopulatoire et quelque peu à la construction du nid. Cependant, comme Chauvin (6) l'a montré, les possibilités du comportement atteignent leur maximum chez tous les animaux dans la zone où ils construisent leur nid, objet qui les intéresse vivement. J'ai donc songé à placer devant le nid de l'Épinoche mâle toute une série d'obstacles qui l'empêchent d'y accéder et qui me paraissaient *a priori* excéder de beaucoup les possibilités de manipulation d'un poisson. J'ai été alors le témoin d'une série de phénomènes surprenants.

a. Si l'on dispose au-dessus de l'ouverture du nid une pile de trois à quatre pierres plates dont chacune est plus grosse que la tête de l'Épinoche, le poisson les saisit dans sa bouche une par une, celles du dessus les premières, et va les transporter plus ou moins loin, parfois à l'extrémité de l'aquarium.

b. Si l'on entoure le nid d'une série de piquets de bois de 3-4 cm de haut et 2 ou 3 mm de diamètre, plantés à des distances de 0,5 cm, le poisson les arrache un par un en les saisissant par l'extrémité. Dans un très grand nombre de cas, l'Épinoche m'a paru fouir au préalable à la base de chaque piquet. Les mouvements de fouissement étant très fréquents chez cette espèce, je ne puis affirmer qu'il s'agissait d'un fouissement « intentionnel ». Mais sur un film enregistré à cette occasion, il m'a bien semblé que le fouissement se produisait la plupart du temps à la base du piquet et non pas ailleurs.

c. Un obstacle « mou » tel qu'un voile de gaze maintenu au-dessus du nid a été traité tout autrement : l'animal s'est borné à en écarter les fibres au niveau de l'ouverture du nid et à « ventiler » par l'orifice ainsi dégagé.

d. Un obstacle dur tel qu'un voile de nylon placé au même endroit a été maintenu par des grains de plomb posés près de ses angles; l'Épinoche a enlevé les grains un par un, puis a arraché le voile.

e. Lorsqu'un carré de toile métallique plastifiée est suspendu à moins de 5 cm au-dessus du nid, le poisson non seulement le mord, mais encore *attaque très souvent le fil de suspension comme s'il percevait la continuité entre les deux objets.*

Je n'ai pu trouver jusqu'à présent d'obstacle que le poisson ne puisse enlever, pourvu qu'il soit proportionné à ses forces. J'ajouterai qu'on observe toujours une grande variabilité des comportements chez le même individu qui peut essayer toutes sortes de techniques à propos du même problème; il existe, d'autre part, certains sujets dont les performances sont extraordinairement précises et rapides et d'autres beaucoup moins habiles. Cette variabilité extrême et ces grandes différences entre les individus se produisent très souvent, rappelons-le, lorsqu'on atteint les zones supérieures du comportement et lorsqu'on pose aux sujets des problèmes à la limite de leurs capacités.

J'ai observé aussi une *extrême excitation* du poisson devant ces problèmes, avec attaques dirigées soit contre les herbes de l'aquarium soit contre sa propre femelle, qu'il peut tuer alors à force de la mordre. Le problème de l'*apprentissage* reste aussi à considérer; il est fort complexe et fera l'objet de publications ultérieures.

Quoi qu'il en soit, ces phénomènes nous obligent déjà à admettre chez le poisson des possibilités de comportement comparables à celles de certains Vertébrés supérieurs, quoique le développement du cerveau du premier soit évidemment très inférieur à celui des seconds.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) J.-C. WELTY, *Physiol. Zool.*, 7, 1934, p. 85-127.
(2) Z. LENKIEWICZ, *Bull. Acad. Polon. Sc. Lettres*, 1951-1952, p. 469-496.
(3) A. MEESTERS, *Z. Tierpsychol.*, 4, 1940, p. 84-149.
(4) J. B. ROWLEY, *Genet. Psychol. Monogr.*, 15, 1934, p. 295-302.
(5) J. V. HARALSON et M. E. BITTERMAN, *Amer. J. Psychol.*, 63, 1950, p. 250-256.
(6) R. CHAUVIN, *J. Psychol. Norm. Pathol.*, 1956, p. 487-501.

(*Laboratoire de Psychophysiologie, Faculté des Sciences, 7, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

BIOLOGIE. — *Effets de la lysine-vasopressine à doses physiologiques sur la teneur cellulaire en ion potassium du cerveau de Cobaye* in vitro. Note (*) de M. **Élie Bernard-Weil**, Mme **Colette Piette**, MM. **Marcel David** et **Jacques Decourt**, présentée par M. Robert Courrier.

Sous l'action de 0,1 mU/ml de lysine-vasopressine, des coupes de cerveau de Cobaye incubées pendant 30 mn ont une concentration en K^+ total et en K^+ cellulaire plus élevée que les coupes témoins. Le thioglycollate abolit cet effet. La lysine-vasopressine semble donc jouer un rôle dans la régulation de la teneur en potassium du milieu cellulaire.

Dans une Note précédente [1], deux d'entre nous avaient rapporté les actions de la lysine-vasopressine (100 mU/ml) sur la concentration cellulaire en ion potassium du cœur d'*Helix Aspersa* en survie. Nous voulons montrer dans ce travail que cette hormone agit également à des doses beaucoup plus faibles sur les mouvements du potassium dans le cerveau d'un mammifère.

Technique. — Après décapitation, le cerveau du Cobaye est prélevé et l'on découpe des tranches vertico-frontales. La moitié inférieure de celles-ci est éliminée et l'autre moitié divisée en deux parties symétriques, chacune d'un poids de 100 mg en moyenne (après incubation). Elles sont disposées dans des petits Erlenmeyer contenant 5 ml de la solution suivante, voisine de celle proposée par Terner, Eggleston et Krebs [2] : 94 parties de $NaCl$, 0,154 M fraîchement oxygénées; 3,5 parties de KCl, 0,154 M; 1 partie de KPO_4H_2, 0,154 M; 6 parties de $CaCl_2$, 0,11 M; 1 partie de $MgSO_4$, 0,154 M; 18 parties de $NaCO_3H$, 0,154 M; 9 parties de l-glutamate de sodium, 0,154 M, soit une concentration finale de 144,2 méquiv/l de Na^+ et 5,4 méquiv/l de K^+, plus 1,50 g/l de glucose. Dans la deuxième série d'expériences, 5 g d'inuline par litre ont été ajoutés à cette solution.

Après incubation et agitation à 38° pendant 30 mn, sous atmosphère O_2 95 %, CO_2 5 %, les coupes sont séchées par glissement sur une lame de verre, pesées et broyées avec 10 ml d'acide trichloracétique à 1,20 %; 24 h après, on dose sur le filtrat l'ion K^+ avec un photomètre à flammes « Baird Atomic » et éventuellement l'inuline selon la technique de A. Galli et J. Jeanmaire [3] utilisant la réaction colorée du fructose en présence d'acide thiobarbiturique proposée par F. Percheron [4].

Par convention, le K^+ non-inuline est donné par la formule suivante :

$$K^+ \text{ non-inuline} = \frac{K^+ \text{ total} \times 100 - \text{espace inuline} \times (K^+ \text{ extra-cellulaire})}{100 - \text{espace inuline}}$$

l'espace inuline est donné en pour-cent par rapport au poids final de la coupe sans autre correction; le K^+ extra-cellulaire est assimilé à celui de la solution.

Résultats. — Première série : sur 48 coupes, 24 ont été en contact pendant les 30 mn d'incubation avec de la lysine-vaso-pressine Sandoz à la dose de 0,1 mU/ml, les 24 autres coupes symétriques l'ont été avec le solvant de cette hormone.

La concentration moyenne en ion K^+ des premières coupes est statistiquement plus élevée que les secondes ($p < 0{,}01$).

	Cerveau + L. V.	Cerveau + solvant.
K^+ total (μéquiv/g)	49 ± 1	$44{,}7 \pm 1{,}1$
	(moyenne ± erreur standard)	

Deuxième série : sur 48 coupes, 24 ont été en contact avec de la lysine-vasopressine à la dose de 0,1 mU/ml, les 24 autres symétriques avec la même hormone préalablement incubée avec 0,01 M de thioglycollate de sodium.

L'espace inuline ayant été mesuré, nous donnons ici les résultats en concentration de K^+ non-inuline : elle est statistiquement plus élevée dans le premier groupe ($p < 0{,}05$).

	Cerveau + L. V.	Cerveau + L. V. incubée avec thioglycollate.
K^+ non-inuline (μéquiv/g)	$53{,}8 \pm 0{,}9$	$51{,}1 \pm 0{,}7$
	(moyenne ± erreur standard)	

Commentaires. — La concentration en K^+ total et en K^+ cellulaire (qui suit les variations du K^+ non-inuline) est plus élevée dans les coupes de cerveau de Cobaye *in vitro* si le milieu d'incubation contient de la lysine-vasopressine à doses voisines des taux physiologiques (0,1 mU/ml). Comme le cerveau étudié dans ces conditions perd rapidement une grande partie de son ion K^+ ([5]), il n'est pas possible de définir le mécanisme de ce phénomène, particulièrement en ce qui concerne les entrées et les sorties de cet ion dans le compartiment cellulaire. De précédents travaux avec l'extrait post-hypophysaire total à des doses plus élevées avaient donné des résultats similaires ([6]), mais démontraient aussi l'augmentation de l'entrée du K^+ 42 sur le même matériel ([7]).

On peut cependant déduire des expérimentations rapportées aujourd'hui que la lysine-vasopressine paraît jouer un rôle physiologique dans le maintien de la concentration cellulaire en ion potassium, c'est-à-dire dans l'établissement du gradient de concentration entre K^+ cellulaire et K^+ extra-cellulaire. Par ces propriétés, elle participe donc sur un nouveau

plan au jeu complexe des antagonismes surréno-post-hypophysaires, les hormones cortico-surrénaliennes étant le plus souvent à l'origine d'une fuite du K^+ de la cellule.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) E. Bernard-Weil et C. Piette, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3634.
(2) C. Terner, L. V. Eggleston et H. A. Krebs, *Biochem. J.*, 47, 1950, p. 139.
(3) A. Galli et J. Jeanmaire, *Ann. Biol. Clin.* (sous presse).
(4) F. Percheron, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2521.
(5) H. H. Hillman, W. J. Campbell et H. Mac Ilwain, *J. Neurochem.*, 10, 1963, p. 325.
(6) E. Bernard-Weil, *Ann. Endocrinol.*, 18, 1957, p. 445.
(7) J. Decourt, E. Bernard-Weil, R. Guérin et M. T. Guérin, *C. R. Soc. Biol.*, 90, 1956, p. 1732.

(*Clinique Endocrinologique de l'Hôpital de la Pitié, Clinique Neuro-Chirurgicale de l'Hôpital de la Pitié* et *Laboratoire de Biochimie de l'Hôpital de la Pitié, 83, boulevard de l'Hôpital, Paris, 13e.*)

BIOLOGIE. — *Analyse de l'ultrastructure d'ovocytes jeunes chez* Asterina gibbosa (*Échinoderme, Astérinidé*) *et recherche de ses rapports avec la vitellogenèse.* Note (*) de M. **Robert Delavault**, Mme **Anne-Marie Tangapregassom** et M. **Théodore Lender**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'étude, en microscopie électronique, de glandes génitales d'*Asterina gibbosa* a permis de préciser le caractère précoce de la vitellogenèse et de déceler l'apparition de certaines inclusions au niveau de l'appareil de Golgi.

Des travaux récents ont attiré notre attention sur l'intérêt que présente la microscopie électronique dans l'étude des processus gouvernant la vitellogenèse.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'aborder, par la même voie, ces problèmes chez un Échinoderme dont les œufs présentent une particularité peu commune dans cet embranchement. Celle-ci se traduit en effet par une teneur très élevée en vitellus dont la présence a des répercussions sur le développement larvaire, extrêmement condensé, de cet animal. Nous poursuivons actuellement un double but : étudier l'évolution des ultrastructures au cours de la maturation des ovocytes, rechercher les rapports qui existent entre les organites cellulaires et l'apparition du vitellus.

Matériel et techniques. — Nous travaillons actuellement sur l'Étoile de mer *Asterina gibbosa* en raison de son élevage relativement facile au laboratoire. Cette espèce est hermaphrodite et présente des « races sexuelles » différentes suivant les localités [Bacci (1)].

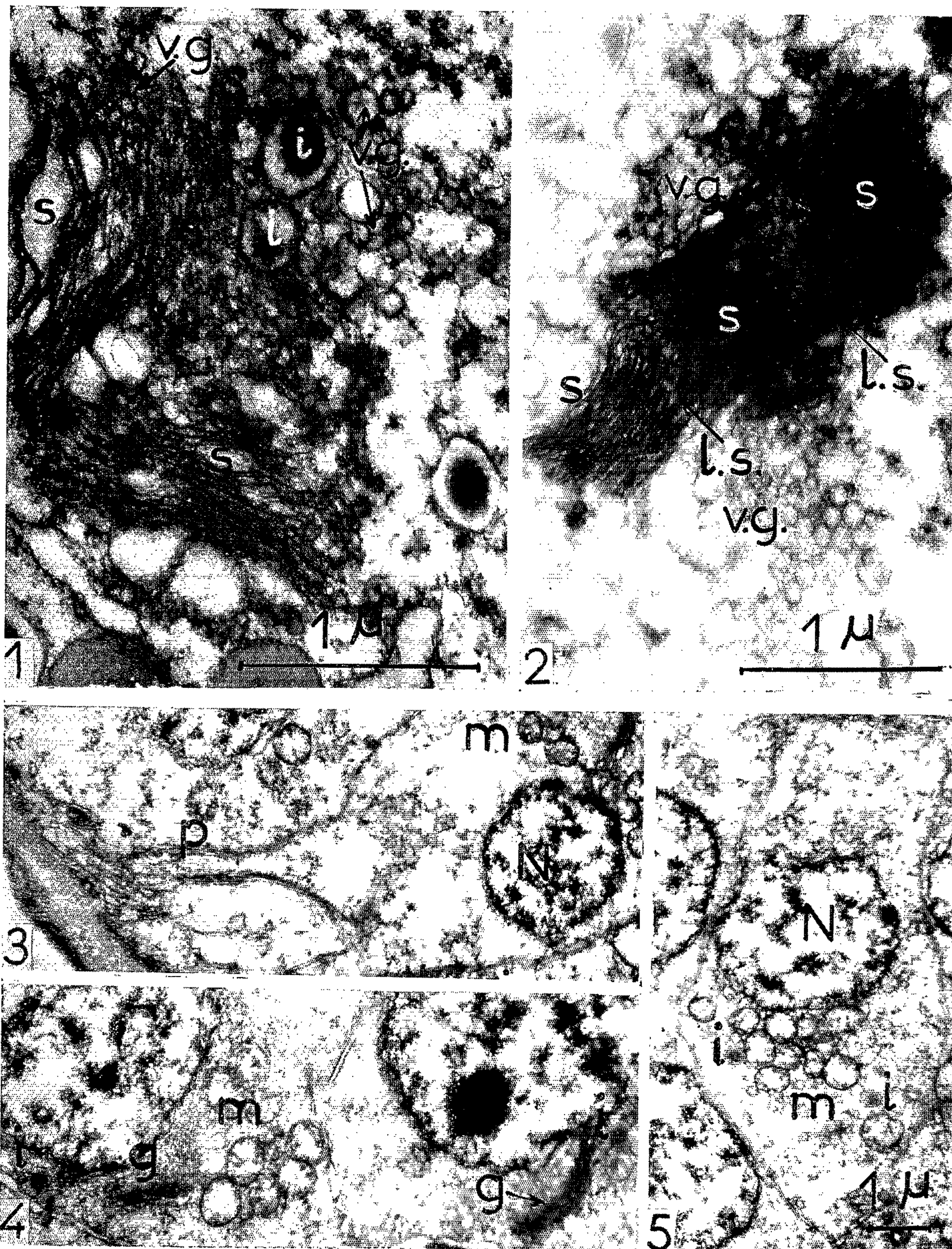
Les animaux utilisés proviennent de Roscoff et leur race, suivant Neefs (2) se rapproche de celle où l'on trouve, outre des hermaphrodites, des individus qui demeurent constamment mâles ou femelles. En l'occurrence nous connaissons l'état génital de tout individu par l'analyse, sur coupes à la paraffine, des gonades prélevées en même temps que celles qui seront examinées en microscopie électronique. Schématiquement, cet état est caractérisé soit par une spermatogenèse dominante, soit par une ovogenèse prépondérante.

Les gonades destinées à être étudiées en microscopie électronique sont fixées à l'acide osmique à 2 % tamponné Palade ou eau de mer. Elles sont

Explication des Planches.

Planche I. — Photographies 1 et 2 : Dictyosomes des ovocytes de type II. En 1, on observe les inclusions (i) qui apparaissent dans la zone des vésicules. En 2, figures de division d'un dictyosome.

Photographies 3, 4 et 5 : Cellules de type I. L'échelle de la photographie 5 est aussi celle des photographies 3 et 4.


v.g
i
v.g.
l
s
s
1 μ
1
v.g
S
S
l.s.
S
l.s
v.g.
1 μ
2
m
p
N
3
N
i
m
l
1 μ
5
m
g
g
4

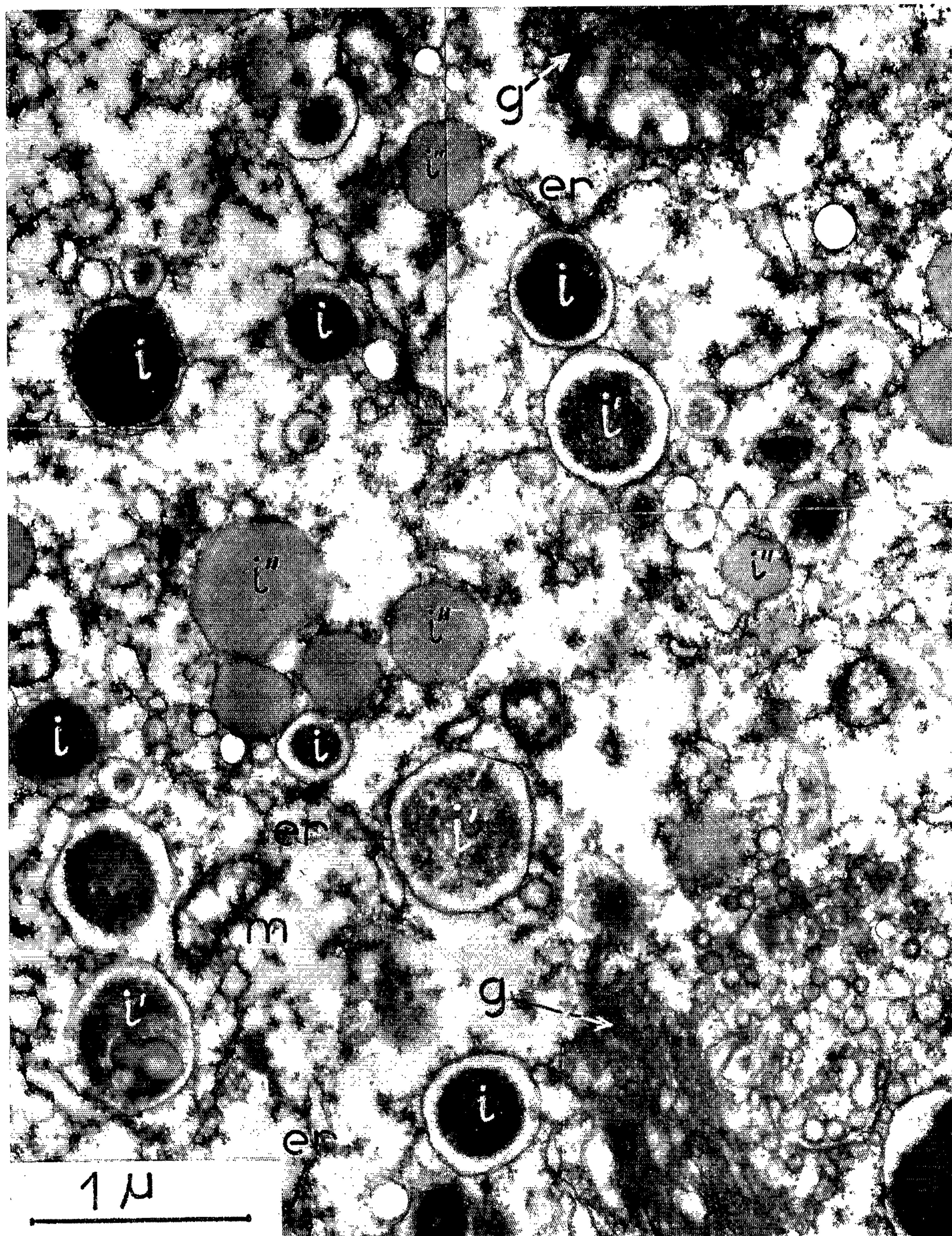

g
er
i
i
i
i'
i"
i"
i"
i"
i
i
er
i'
m
i'
g
i
er
1 μ

Planche II. — Golgi et inclusions dans un ovocyte de type II. On voit ici deux des multiples dictyosomes.

Légende : er, ergastoplasme; g, Golgi; i, i′, i″, inclusions; l. s., ligne de scission; m, mitochondries; N, noyau; p, pédoncule; s, saccules; v. g., vésicules golgiennes.

colorées dans un mélange d'acétate d'uranyle et d'acide phosphotungstique si l'inclusion est pratiquée dans l'araldite et dans une solution d'acétate d'uranyle à 5 % dans l'alcool à 50° si l'inclusion est faite dans l'epon. Les observations et les photographies ont été faites à l'aide d'un microscope Hitachi HU 11 A.

Observations. — Les cellules germinales ont été classées en trois types : I, II et III.

Les cellules de type I ont un diamètre d'environ 10 μ et sont situées le plus souvent contre la paroi interne de la gonade. Les cellules de type II sont plus grandes, mais on n'y décèle pas encore la vitellogenèse en microscopie ordinaire. Les cellules de type III sont des ovocytes bourrés de vitellus.

Nous n'étudierons, ici, que les types I et II, et nous commencerons par l'ovocyte de type II; on y distingue (*pl.* II) : des mitochondries sphériques ou plus ou moins allongées, un ergastoplasme sous forme de lamelles garnies de ribosomes, des inclusions et un Golgi. Nous réserverons ici notre attention au Golgi et aux inclusions.

L'appareil de Golgi est constitué par plusieurs unités dispersées dans le cytoplasme, chacune ayant la structure typique d'un dictyosome (*pl.* I, photos 1 et 2 et *pl.* II). Sur la multiplicité des dictyosomes, des faits analogues ont été décrits par Wischnitzer [3], dans l'œuf d'Amphibien. Elle résulte, ici, de leur scission, tout comme l'a rapporté Afzelius [4] à propos de l'œuf d'Oursin. La coupure apparaît au niveau des saccules, suivant une ligne transversale (*pl.* I, photo 2). Quant aux inclusions elles appartiennent à trois catégories (*pl.* II), celles très denses aux électrons (i), celles d'un aspect grumeleux (i′) et celles peu denses aux électrons (i″). Les inclusions appartenant aux deux premières catégories sont en outre séparées de la membrane limitante par un espace clair, alors que les autres s'appliquent directement contre la membrane. En outre, les inclusions de la première catégorie (i) apparaissent au contact même des dictyosomes, dans la zone des vésicules (*pl.* I, photo 1).

Dans les cellules du type I, plus jeunes, on retrouve la première catégorie d'inclusions au voisinage du Golgi (*pl.* I, photo 4). Ces cellules montrent parfois un pédoncule qui les rattache à la paroi interne de la gonade (*pl.* I, photo 3). Le Golgi se résume à un seul dictyosome et les mitochondries sont sphériques. Golgi, mitochondries et inclusions sont groupés à l'un des pôles du noyau (*pl.* I, photos 4 et 5).

En ce qui concerne ces cellules, le seul critère qui nous permet actuellement de les identifier comme étant des cellules femelles, est leur présence dans une gonade en phase femelle dominante.

Discussion et conclusion. — L'étude au microscope électronique des premiers stades de l'ovogenèse montre que les structures cytoplasmiques évoluent au cours de la croissance de la cellule germinale. La polarité des cellules de type I due à un groupement des organites cellulaires disparaît très tôt.

Les formations golgiennes se multiplient en même temps que la cellule germinale femelle augmente de taille.

La vitellogenèse est décelable très tôt au microscope électronique. Trois types d'inclusions sont visibles. Les inclusions les plus denses se forment les premières au contact de l'appareil de Golgi. Elles deviennent très abondantes quand les dictyosomes se multiplient.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) *Experientia*, 7, 1951, p. 31.
(2) *Proc. 15th Int. Congr. Zool. Lond.*, 1959, p. 286.
(3) *Z. Zellforsch. mikr. Anat.*, 57, 1962, p. 202.
(4) *Expt. Cell Res.*, 11, 1956, p. 67.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise;
Institut d'Embryologie et de Tératologie expérimentales du C. N. R. S.
et *C. S. U. d'Orléans.*)

BIOCHIMIE. — *Conjugaison de l'acide cholique à la taurine en présence d'un homogénat de foie de Rat, test indirect des phosphorylations oxydatives. Activation par la pression partielle d'oxygène et par le fumarate.* Note (*) de Mlle **Yvonne Broer** et M. **Henri Bénard**, Membre de l'Académie ([1]).

L'acide fumarique est, à faible dose, activateur de la conjugaison acide cholique-taurine, réalisée par un homogénat de foie de Rat. Il y a lieu de penser qu'il agit en favorisant la formation de l'adénosine triphosphate.

L'accroissement de la pression partielle d'oxygène exerce aussi une activation.

L'acide maléique, au contraire, en perturbant le métabolisme des acides dicarboxyliques, contrarie la synthèse de l'A. T. P. et devient de ce fait un puissant inhibiteur de cette même conjugaison.

La conjugaison de l'acide cholique à la taurine, en présence de microsomes de foie de Rat, exige, comme étape intermédiaire, une acylation de l'acide biliaire, nécessitant elle-même de l'adénosine triphosphate (A. T. P.) comme source d'énergie [([2]), ([3])].

Dans une Note précédente ([4]), nous avons montré qu'avec un homogénat de foie de Rat la conjugaison taurocholique ne s'opérait que s'il y avait production d'A. T. P. dans le milieu même d'incubation. En effet le cyanure de potassium inhibe puissamment la conjugaison catalysée par l'homogénat, alors qu'il est sans effet sur celle qui s'opère en présence des seuls microsomes; cette inhibition est supprimée par addition d'A. T. P.

La synthèse du taurocholate peut donc être considérée comme un test indirect des phosphorylations oxydatives au cours d'une incubation en présence d'un homogénat de foie.

Il nous a paru intéressant de rechercher si un activateur de la respiration était capable d'augmenter la conjugaison de l'acide cholique à la taurine. L'activateur que nous avons choisi est l'acide fumarique et nous avons étudié parallèlement l'effet de son isomère, inhibiteur par compétition, l'acide maléique.

Technique. — Nous avons utilisé le tissu hépatique de rats blancs mâles provenant d'un même élevage. Des résultats comparables ont été obtenus avec des rats de souche Wistar.

Les animaux, qui ont toujours eu libre accès à leur nourriture, sont assommés puis décapités, et leur foie prélevé immédiatement est pesé et coupé en tranches fines.

Le broyage est effectué sur une partie de foie pour trois parties d'un milieu d'homogénéisation (M. H.), de pH 7,4 et de composition suivante : HNa_2PO_4 12 H_2O, 25,6 g; H_2KPO_4, 1,4 g; saccharose, 43 g; eau bidistillée q. s. p. 1000 ml. Le broyeur utilisé, de type Potter, présente un jeu de 0,8 mm (sur les rayons) entre le tube et le piston de « plexiglass » ([5]); la vitesse de rotation est de 4 000 t/mn environ. Le broyage dure 30 s. L'homogénat ainsi obtenu est soumis à une centrifugation de 5 mn à 700 g, pour éliminer les gros débris. Cette préparation est faite à 0° et dure environ 20 mn.

L'acide fumarique et l'acide maléique sont utilisés en solution à 86 μM/ml. Le pH est ajusté à 7,4. Les essais sont amenés à un même volume avec du chlorure de sodium à 0,75 g %. Ces solutions de fumarate, maléate, chlorure de sodium sont à peu près isotoniques; la mesure de l'abaissement cryoscopique donne en effet $\Delta = -0°,45$.

La composition des essais est la suivante : 2 μM d'acide cholique, 2 μM de taurine ^{35}S (6) introduites avec 0,2 ml de M. H., 4 à 86 μM de fumarate ou de maléate, 2 ml d'homogénat, chlorure de sodium à 0,75 %, q. s. p. 3,2 ml. Ainsi la quantité de phosphate est-elle la même dans tous les essais.

Ceux-ci sont incubés durant 20 mn en présence d'air ou d'oxygène et agités à raison de 95 p/mn dans un bain-marie dont la température est maintenue à 37°.

L'expérience est arrêtée par addition de 5 volumes de méthanol dans lequel les acides biliaires restent dissous. Après centrifugation, décantation et lavage des culots protéiques, les extraits méthanoliques, correspondant à un même essai, sont rassemblés et évaporés à sec. Chacun des résidus, repris par 4 ml de tampon phosphaté pH 7,4, 0,2 M et additionné de 1,1 g de sulfate d'ammonium, est ensuite extrait par 1,3 ml de n-butanol. Cette extraction est faite à la température du laboratoire par agitation de 95 p/mn pendant 20 mn.

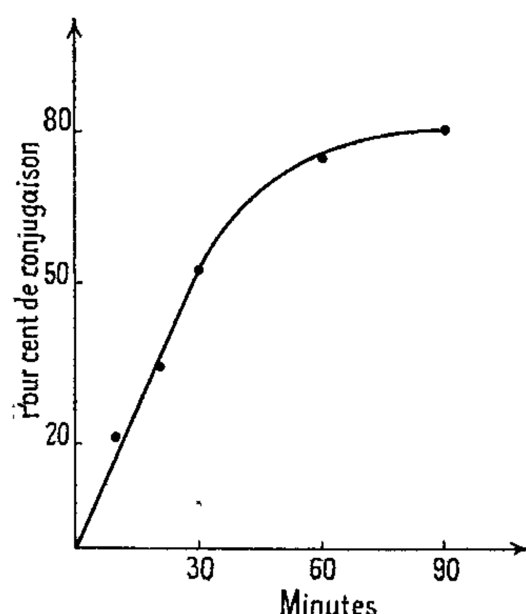


Fig. 1. — Cinétique de la réaction de conjugaison acide cholique-taurine par un homogénat de foie de Rat.

Acide cholique : 2 μM et taurine : 2 μM dans 0,2 ml de M. H.; homogénat : 2 ml (environ 70 mg de protéines); pH : 7,4; atmosphère d'air; température : 37°; agitation : 95 p/mn.

Le *n*-butanol soustrait quantitativement les acides biliaires libres et conjugués (2) et laisse, dans la phase aqueuse, la taurine non utilisée.

Une partie aliquote de cet extrait butanolique est évaporée à sec et portée au compteur de Geiger.

Le nombre de coups par minute ne peut fournir la mesure exacte de la conjugaison, car le foie renferme des quantités plus ou moins grandes de taurine non radioactive. Mais pour une série d'expériences portant sur un même foie, la mesure de la radioactivité permet d'apprécier des différences dans l'intensité de la conjugaison.

Un isolement chromatographique donne une détermination précise de cette dernière, Il s'agit d'une chromatographie ascendante (7); la phase fixe est de l'acide acétique à 70 %, la phase mobile, un mélange dichloro-1.2-éthane/*n*-butanol : 9/1.

Après développement, les zones bien séparées correspondant aux acides cholique et taurocholique sont éluées par 7 ml de méthanol, dans un dispositif spécial (8).

L'alcool est évaporé et l'on procède à une réaction colorimétrique dérivant de la réaction de Pettenkofer (9) : chaque résidu est additionné de 3,5 ml d'acide sulfurique 7,95 M (43 %) et placé au bain-marie bouillant pendant 6 mn. Après refroidissement, il est ajouté 0,75 ml de vanilline à 0,6 %.

La réaction donne en 24 h une coloration violette. La densité de cette coloration, mesurée à 5 800 Å au spectrophotomètre de Beckman, permet de calculer la quantité d'acide taurocholique formée.

Résultats. — Le graphique 1 donne le pour-cent de conjugaison en fonction de la durée du temps d'incubation pour des homogénats non additionnés d'acide fumarique.

Le maximum de synthèse est obtenu vers 90 mn.

Afin de rendre plus sensible l'action des effecteurs étudiés, nous avons choisi, comme il a été dit, une durée d'incubation de 20 mn, correspondant à la partie ascendante de la courbe.

Le graphique 2 montre le pouvoir de conjugaison d'un même homogénat en fonction de quantités croissantes de fumarate, soit en présence d'air,

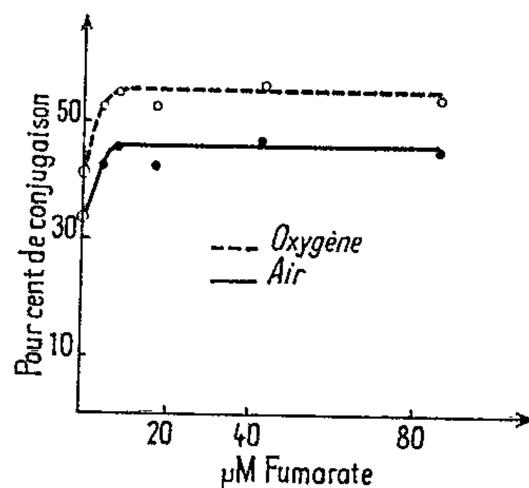


Fig. 2. — Action activatrice du fumarate sur la conjugaison taurocholique par un homogénat de foie de Rat, en atmosphère d'air ou d'oxygène.

Acide cholique : 2 µM et taurine : 2 µM dans 0,2 ml de M. H., fumarate 4 à 86 µM; homogénat : 2 ml (environ 70 mg de protéines); chlorure de sodium : 0,75 %, q. s. p. 3,2 ml; pH : 7,4; durée de l'incubation : 20 mn; température : 37°; agitation : 95 p/mn.

soit en présence d'oxygène. On remarquera le parallélisme des deux courbes, avec un niveau plus élevé pour celle correspondant à l'oxygène. La pression partielle en O_2 et la concentration en fumarate exercent une action activatrice manifeste.

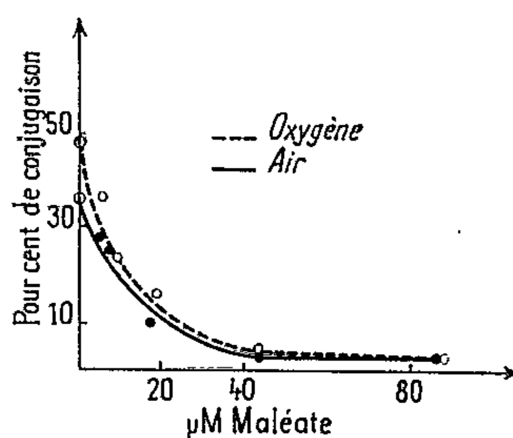


Fig. 3. — Action inhibitrice du maléate sur la conjugaison taurocholique par un homogénat de foie de Rat.

Mêmes conditions expérimentales que pour la figure 2, le maléate remplaçant le fumarate.

C'est pour une quantité de 8 µM de fumarate que le maximum de conjugaison taurocholique se trouve atteint dans nos essais.

En opposition avec les résultats que donne l'acide fumarique, son isomère, l'acide maléique, provoque une inhibition de la conjugaison taurocholique.

Le graphique 3, obtenu avec un même homogénat pour les deux séries d'incubation, air et oxygène, montre en effet une chute qui augmente rapidement avec la quantité introduite de maléate. Le maximum (95 % d'inhibition) correspond à 40 μM de maléate dans l'essai.

(*) Séance du 22 février 1965.
(1) Avec la collaboration technique de Mme F. Hammann.
(2) J. Bremer, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 56-71.
(3) W. H. Elliot, *Bioch. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 440-441.
(4) Y. Broer, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1020.
(5) S. Bergström et U. Gloor, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1373-1377.
(6) Taurine ^{35}S; activité spécifique : 1,5 mCi/mM, Département de Biologie, Commissariat à l'Énergie atomique.
(7) J. Sjöval, *Arkiv für kemi*, 8, 1955, p. 317.
(8) Y. Broer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, Paris, 43, 1961, p. 283.
(9) Y. Broer, *Thèse*, Faculté de Médecine de Paris, 1957.

(*Laboratoire de Recherches de l'Académie nationale de Médecine, 16, rue Bonaparte, Paris, 6e.*)

IMMUNOLOGIE. — *Mise en évidence par immunofluorescence d'un antigène tissulaire apparenté à l'agglutinogène érythrocytaire humain A dans les glandes coliques de divers Mammifères.* Note (*) de MM. **Bernard Halpern**, Membre de l'Académie, **Alain Zweibaum**, **Paul Oudea** et Mlle **Colette Veyre**.

En utilisant la technique d'immunofluorescence nous avons mis en évidence la présence, dans le côlon de certaines espèces animales (le Singe, le Chien et le Rat), d'un antigène cellulaire qui est immunologiquement apparenté à l'agglutinogène érythrocytaire humain A. Cet antigène est spécifiquement localisé dans la partie terminale du tube digestif des espèces animales étudiées. Chez l'Homme, à l'opposé, on sait que les glandes salivaires et la muqueuse gastrique de certains sujets de groupe A et AB sont riches en agglutinogène A, alors que la muqueuse colique n'en contient que de très faibles quantités.

Si des antigènes similaires à l'agglutinogène humain A et parfois B ont déjà été mis en évidence antérieurement dans la partie proximale du tube digestif de plusieurs espèces animales, le Cheval, le Porc et le Bœuf ([1]), ce n'est que plus récemment que des antigènes de ce type ont été retrouvés chez le Chien ([2]) et le Singe ([3]).

Il convient de signaler que chez ces mêmes espèces animales les agglutinogènes A et B ne se retrouvent qu'inconstamment dans les érythrocytes.

On ne sait à peu près rien sur la présence d'antigènes de ce type dans la partie distale du tractus digestif. De telles informations pourtant seraient fort utiles du fait du développement récent des recherches sur la pathogénie auto-immune de la rectocolite hémorragique chez l'Homme.

Les résultats rapportés dans cette Note indiquent qu'un antigène identique ou étroitement apparenté à l'agglutinogène érythrocytaire humain A est présent dans les cellules à mucus des glandes coliques de plusieurs espèces de Mammifères. Ils suggèrent également qu'il s'agit d'un antigène tissulaire et non pas d'un antigène microbien.

Méthodes. — Les études ont porté sur le rectum et le côlon du Singe *Cynomalgus* (6 animaux), du Chien (32 animaux de toutes races), et du Rat (16 animaux appartenant à trois souches différentes). Les organes ont été prélevés immédiatement après le sacrifice de l'animal et aussitôt congelés dans l'azote liquide. Les coupes, faites sur cryostat, ont été étudiées selon la technique immunofluorescente indirecte de Coons ([4]) qui consiste à traiter dans un premier temps la coupe préalablement fixée à l'alcool absolu à l'aide du sérum humain étudié, et à détecter dans un deuxième temps les anticorps fixés avec un antisérum de lapin anti-γ-globulines humaines marqué à l'isothiocyanate de fluorescéine. Deux cent cinquante sérums humains normaux ont été ainsi étudiés.

Résultats. — Les résultats obtenus chez le Rat sont rapportés dans les tableaux I et II. Sur les 250 sérums humains étudiés, 81 ont donné un résultat positif caractérisé par une fluorescence intense et homogène du cytoplasme de toutes les cellules à mucus des glandes coliques. Avec tous les autres sérums la fixation du colorant était à peu près nulle. Seule une fluorescence très discrète du tissu interstitiel et du pourtour des cellules glandulaires a été observée. Ces images ont été considérées comme négatives car elles pouvaient être obtenues avec le seul réactif fluorescent. Les mêmes résultats ont été observés chez tous les rats et chez tous les singes étudiés. Chez le Chien, par contre, 13 animaux seulement sur les 32 étudiés, présentaient une fixation du colorant (« chiens positifs »), alors que les résultats étaient négatifs chez les 19 autres, tant avec les sérums positifs sur Rat qu'avec les sérums négatifs (« chiens négatifs »).

TABLEAU I.

Rapport entre la fixation positive des sérums étudiés en immunofluorescence sur les glandes coliques du Rat et leur répartition entre les quatre groupes sanguins du système ABO.

Groupe sanguin.	Sérums étudiés.	Sérums positifs.
A	59	0
B	38	15
AB	20	0
O	133	66

TABLEAU II.

Rapport entre le titre en agglutinines anti-A des sérums étudiés et la positivité de leur fixation en immunofluorescence sur les cellules glandulaires coliques du Rat.

Titre en agglutinines anti-A des sérums étudiés.	Sérums testés en immuno-fluorescence.	Fixation Positive.	Fixation Négative.
1/16	13	5	8
1/32	14	9	5
1/64	17	13	4
1/128	11	10	1
1/256	7	7	0

L'absorption des sérums positifs à l'aide d'un poudre de tissu préparée à partir de muqueuse colique d'un « chien positif » supprimait la fixation aussi bien sur les glandes coliques du Chien que sur celles du Rat et du Singe. Par contre l'absorption à l'aide d'une poudre préparée à partir de muqueuse colique de « chien négatif » ne modifiait pas la positivité de la réaction. Ces résultats suggèrent qu'il s'agit d'une réaction immunologique spécifique.

Une première indication sur la parenté immunologique de cet antigène tissulaire avec l'agglutinogène humain A est fournie par la répartition des sérums positifs dans les quatre groupes sanguins du système ABO.

Seuls en effet les sérums appartenant aux groupes O et B donnent une fixation positive alors que celle-ci n'a jamais été observée avec les sérums des groupes A et AB. Il paraissait logique d'attribuer cette réaction positive aux agglutinines anti-A. Ceci semble confirmé par la constatation qu'il existe une corrélation entre la teneur des sérums en agglutinines anti-A et la positivité de la réaction en immunofluorescence (tableau II). La parenté immunologique de l'antigène présent dans le côlon animal avec l'agglutinogène érythrocytaire humain A a été confirmée par les études d'absorption. L'absorption préalable des sérums positifs à l'aide de globules rouges humains de groupe A supprimait la fluorescence positive des cellules glandulaires coliques de l'animal, alors que celle-ci persistait après l'absorption des mêmes sérums à l'aide de globules rouges de groupe O et B. D'autre part l'absorption des sérums positifs de groupe O avec une poudre de tissu préparée à partir de muqueuse colique de « chien positif » supprimait totalement l'agglutination par ces sérums des globules rouges de groupe A, mais ne modifiait pas leur titre d'agglutination des globules rouges de groupe B. Par contre l'absorption avec une poudre préparée à partir de muqueuse de « chien négatif » ne modifiait pas le titre d'agglutination des globules rouges A.

Les globules rouges du Chien semblent être dépourvus de cet antigène. En effet l'absorption des sérums positifs sur globules rouges de « chien positif » ne supprimait ni la fixation sur les glandes coliques de l'animal, ni le titre des agglutinines anti-A.

Il était intéressant de rechercher à l'aide de cette technique la présence éventuelle de l'antigène mis en évidence dans le côlon dans les autres parties du tube digestif des animaux. Or, à l'exception d'un seul chien, la fixation en immunofluorescence a été négative sur la muqueuse gastrique de tous les autres chiens, de tous les singes et de tous les rats étudiés. Il n'a pas été davantage possible de mettre en évidence cet antigène dans les glandes salivaires, dans le rein, dans la rate, dans le foie, ni dans les poumons du Rat.

Discussion. — Les résultats rapportés ici indiquent la présence, dans les cellules glandulaires du côlon du Singe, du Chien et du Rat, d'un antigène donnant une réaction croisée avec l'agglutinogène érythrocytaire A humain. Il est possible qu'il existe dans d'autres espèces animales qui n'ont pas fait l'objet de cette étude. Cet antigène est limité au côlon car, à l'exception d'un chien, il n'a pu être décelé ni dans la muqueuse gastrique, ni dans les glandes salivaires des animaux étudiés.

Il était légitime de se demander si l'antigène présent dans les cellules glandulaires n'était pas d'origine microbienne. Nos résultats semblent écarter cette éventualité. Des recherches réalisées soit sur des fœtus de Rat, soit sur des animaux « germ-free » ont montré que les sérums qui s'étaient révélés positifs sur les glandes coliques des animaux adultes donnaient les mêmes réactions positives sur ces animaux stériles.

Ces résultats indiquent en outre que l'antigène ainsi mis en évidence est commun dans le côlon de certaines espèces animales alors qu'il est pratiquement absent dans celui de l'homme. De ce fait, les tentatives réalisées par certains auteurs ([5]) afin de mettre en évidence des anticorps spécifiques chez les sujets atteints de rectocolite hémorragique à l'aide d'extraits obtenus à partir de côlon animal paraissent devoir être interprétés avec une grande réserve.

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) K. Landsteiner et M. W. Chase, *J. Exp. Med.*, 63, 1936, p. 813.

([2]) M. I. Horowitz, S. N. Swister et N. Trabold, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 106, n° 3, 1961, p. 629-632.

([3]) Y. V. Vanyushina, *Probl. Hematol. Blood Transf.*, 6, n° 1, 1961, p. 11-16.

([4]) A. H. Coons et M. H. Kaplan, *J. Exp. Med.*, 91, 1950, p. 1.

([5]) O. Broberger, *Gastroenterology*, 47, n° 3, 1964, p. 229-240.

(Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'I.N.S.E.R.M. et de l'Association Claude Bernard, Hôpital Broussais, 96, rue Didot, Paris, 14e.)

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Adhérence des cellules et forces de Laplace.* Note (*) de MM. **André Dognon**, **Nguyen-Ngoc-Bich** et **Bernard Mensch**, présentée par M. Jacques Duclaux.

On envisage l'accolement de cellules comme la conséquence des énergies interfaciales. Les raisonnements habituels dans ce domaine permettent alors de prévoir les conditions de la cohésion des amas et de l'étalement des particules.

L'adhérence cellulaire (et en général les attractions entre particules) ont surtout été considérées comme conséquence des charges électriques ou des valences chimiques secondaires. Il faut y joindre, au moins dans certains cas, les forces dérivées de l'énergie interfaciale. L'exemple le plus net est fourni par les globules rouges. Dans l'agglutination telle qu'on l'observe par exemple en présence d'un sérum hétérologue, ces corpuscules s'agrègent irréversiblement en paquets de structure désordonnée qu'il est logique de rapporter à des forces à la fois élevées et localisées. Au contraire, dans les conditions normales du sang humain adulte, les hématies, de forme discoïdale, s'ordonnent en piles régulières connues sous le nom de « piles de monnaie » ou « rouleaux ». Ceux-ci se désagrègent facilement par agitation et se reforment en quelques dizaines de secondes. Cette « agrégation réversible », qui se produit malgré la charge électrique des hématies, implique l'existence de forces relativement faibles et qui intéressent la totalité de la surface. Il est en outre nécessaire que les faces des éléments discoïdaux puissent glisser l'une sur l'autre pour réaliser la condition d'énergie libre minimale.

Il semble que les forces de Laplace, liées à l'énergie de surface, rendent compte des diverses particularités de l'agrégation réversible. Il suffit de supposer que les faces des hématies sont couvertes d'une couche liquide adhérente qui présente par rapport au milieu environnant une énergie interfaciale non nulle. Cette façon de voir est corroborée par plusieurs faits expérimentaux :

1° Le microscope électronique montre entre les hématies empilées un espace clair qui peut atteindre plusieurs centaines d'angströms [1].

2° Cette couche superficielle, qu'on peut assimiler à la couche antisphérisante de Ponder, est fluide, comme le montre sa propriété de recouvrir des grains de silice (et d'autres) mis au contact de l'hématie [2].

3° La longueur d'une pile est inférieure (parfois de 40 %) à la somme des épaisseurs des disques qui la composent (Ponder), ce qui implique l'existence d'une pression axiale.

Seules des forces de tension interfaciales entre le liquide adhérent et le milieu ambiant peuvent rendre compte de la pression axiale : Si l'on assimilait les propriétés de ce liquide à celles d'une « colle » elles ne

donneraient lieu à aucune pression axiale et ne permettraient pas de comprendre la superposition exacte des faces qui ne peut résulter que d'un glissement.

Il est effectivement possible de réaliser, à partir de ces données, un modèle expérimental des piles d'hématies : de petits disques de clinquant ou de plastiques (tels que ceux utilisés pour le pailletage) mouillés par l'eau puis introduits dans le benzène (ou l'inverse) s'empilent exactement, de façon irréversible par agitation en raison de la grandeur de la tension interfaciale benzène/eau (34 dynes/cm). Ils restent au contraire dispersés s'ils ne sont pas préalablement mouillés par celui des deux liquides qui n'est pas le liquide d'immersion. L'analogie avec les rouleaux d'hématies est tout à fait frappante. Dans ce dernier cas, les tensions interfaciales en jeu sont évidemment beaucoup plus faibles, probablement de l'ordre de grandeur de celles qu'on attribue aux coacervats, c'est-à-dire du centième de dyne par centimètre. Néanmoins, la faible distance entre les faces en regard, qui résulte de l'extrême déformabilité des parois, permet d'évaluer à plusieurs grammes par centimètre carré les pressions qui s'exercent entre deux hématies accolées.

Les conséquences des considérations ci-dessus peuvent être étendues à l'accolement de cellules plus ou moins sphériques, si on leur attribue une couche externe liquide présentant au contact du milieu environnant une énergie interfaciale non nulle. Les forces de Laplace assurent à un ensemble de telles particules une cohésion proportionnelle à l'énergie interfaciale et qui croît à l'inverse des dimensions particulaires. C'est d'ailleurs là une constatation banale : des grains de sable sont agglomérés par l'eau en un solide plastique, et le restent si l'on immerge celui-ci dans le benzène par exemple.

Les propriétés de telles particules vis-à-vis d'un support, ou de particules d'espèces différentes, se traitent facilement dans cette optique à partir des considérations connues d'énergie d'adhésion, et de coefficient d'étalement. Si, par exemple, on considère deux espèces cellulaires (ou particulaires) K et K′ formant des amas dans le milieu liquide C et qui diffèrent par les propriétés de leur gaîne liquide de telle façon que la cohésion de K′ soit inférieure à celle de K, on aboutira ainsi aux conclusions suivantes :

a. La cellule K′ n'est pas gênée mécaniquement dans son comportement par la présence des cellules K parce qu'elle peut s'insérer entre celles-ci grâce à la présence de molécules A′ à sa surface dans la zone pelliculaire qui l'entoure.

b. La cellule K′ adhère moins à une autre cellule K′ ou à une cellule K que deux cellules K entre elles : la cellule K′ se détache plus facilement que ne le ferait une cellule K (la cohésion de K est supérieure à la cohésion de K′).

c. Une cellule K′ isolée est plus sensible qu'une cellule K aux variations locales du milieu, en ce sens qu'elle s'y déforme plus facilement, présente

plus facilement des mouvements amiboïdes, adhère plus facilement aux supports.

d. La pression de Laplace (pression liée à la tension interfaciale) qui joue sur une cellule K′ isolée, et la pression qui s'exerce sur un bloc de cellule K′, sont moins fortes que pour les cellules K. Comme il est probable que cette pression (cohésion) est un des facteurs importants du métabolisme et de la multiplication, on est conduit à penser que la cellule K′ a des chances de se multiplier plus rapidement que la cellule K.

Il est évident que ces notions bien que n'abordant vraisemblablement qu'une partie du problème, jouent un rôle important par exemple dans les propriétés d'adhérence mutuelle des cellules cancéreuses, qui a fait l'objet de travaux récents avec des résultats contradictoires ou encore dans divers problèmes bactériologiques tels que la constitution des amas bactériens, la multiplication et les propriétés de dissémination des microorganismes.

Conclusions. — 1. Le problème de la cohésion d'un ensemble de cellules peut être traité sur la base des énergies de surface liées à l'existence des tensions interfaciales. Dans le cas de l'agrégation réversible des hématies, de fortes raisons théoriques et expérimentales rendent cette hypothèse extrêmement vraisemblable.

2. En généralisant ce mode de raisonnement, et dans la mesure bien entendu où n'interviennent pas des liaisons locales d'ordre chimique par exemple, on peut en étendre la validité à tout amas cellulaire et expliciter les conditions de surface qui permettent l'infiltration des cellules à la limite de séparation de deux milieux.

3. En particulier, l'adhérence mutuelle des cellules n'est pas en elle-même une grandeur déterminée. Elle peut prendre des valeurs très différentes pour de minimes changements du milieu, et des cellules de type différent peuvent être affectées différemment par ces changements.

4. L'importance de ces phénomènes dans la mobilité, la multiplication et la dissémination de divers types de cellules est envisagée.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) Coman, *Cancer Research*, 4, 1959, p. 625.

(2) A. Dognon et Y. Simonot, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1615.

(*Laboratoire de Biophysique médicale, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les flavonoïdes des feuilles de Romarin.* Note (*) de Mme LUCIENNE BÉZANGER-BEAUQUESNE et Mlle NICOLE GUILBERT, présentée par M. René Souèges.

Les feuilles de Romarin contiennent trois flavonoïdes se distinguant par leurs solubilités.

Les feuilles de Romarin, *Rosmarinus officinalis* (Labiées), sont utilisées depuis longtemps en thérapeutique pour stimuler la sécrétion biliaire.

Leur chimie a fait l'objet de quelques travaux dont on peut surtout retenir la présence d'huile essentielle, d'acides organiques, de saponosides et d'alcaloïdes.

Des flavonoïdes y sont également caractérisés grâce à la réaction dite de la cyanidine : coloration rouge (de nuance orangée pour le Romarin) développée dans un extrait alcoolique de drogue en réduisant les pigments par addition d'acide chlorhydrique et de magnésium. Leur étude restant à faire, ils ont retenu notre attention dans le cadre de recherches chimiques et pharmacologiques concernant plusieurs Labiées.

L'extraction de ces dérivés flavoniques présente quelque difficulté, du moins à partir des feuilles sèches, seules disponibles en cette saison. La méthode classique d'épuisement à chaud, au Kumagawa ou au Soxhlet, par des solvants successifs de moins en moins sélectifs (éther de pétrole, éther, chloroforme, acétate d'éthyle, acétone, alcool à 95) a pour effet de disperser deux des pigments et ne présente aucun avantage. La meilleure technique nous paraît être celle-ci, souvent employée par R. Paris et ses collaborateurs et par nous-mêmes : obtention d'un extrait alcoolique par ébullition à reflux, évaporation à sec sous pression réduite, reprise par l'eau chaude, épuisement par l'éther puis par l'acétate d'éthyle.

La chromatographie sur papier Whatman n° 1, avec le butanol acétique (solvant de Partridge), indique dans nos très nombreuses déterminations, où la température oscille aux environs de 18-20°, les trois groupes de flavonoïdes suivants, dont les spots apparaissent en gris brun sous la lumière de Wood :

dans l'éther : R_f 0,86 à 0,96;

dans l'acétate d'éthyle : R_f 0,60 à 0,69 et 0,42 à 0,55.

Les R_f correspondants du rutoside employé comme témoin s'échelonnent eux-mêmes de 0,42 à 0,55. En l'absence de conditions expérimentales parfaitement reproductibles, il nous semble beaucoup plus significatif de substituer aux valeurs absolues, qui n'ont aucun sens, puisqu'elles sont variables, le rapport des R_f à celui du rutoside migrant parallèlement, lequel constitue une substance de référence facilement accessible. Un R_R — analogue au R_G des glucides établi en fonction du glucose — nous

indique ici pour les trois flanovoïdes des moyennes avoisinant respectivement 1,7; 1,3 et 1.

Des essais de purification et de séparation par chromatographie sur colonne (alumine, gel de silice, cellulose) se sont montrés infructueux, ce qui n'a rien de surprenant avec ce genre de pigments. Les résultats sont plus encourageants si l'on fractionne les épuisements par l'alcool, l'éther et l'acétate d'éthyle, et que l'on concentre séparément chaque fraction, de façon à réduire le plus possible le temps de chauffage et à procéder aussi à une purification progressive favorisant la cristallisation. Une bonne déshydratation des extraits éthérés et éthéro-acétiques est également indispensable. Nous avons ainsi obtenu dans les deux solvants des dépôts d'aspect satisfaisant. Le flavonoïde jaune pâle qui se sépare en faible quantité dans l'éther ($R = 1,7$) présente toutefois une tendance à la résinification. Dans l'acétate d'éthyle se dépose facilement un pigment, jaune pâle aussi, stable à l'isolement ($R = 1$), qui est en cours de purification. Le surnageant renferme le troisième flavonoïde ($R = 1,3$), peu abondant semble-t-il.

A noter que la poudre commerciale de Romarin, plus fine que celle qu'on peut obtenir au mixer, donne des résultats apparemment supérieurs en quantité et en qualité.

Quelques essais d'hydrolyse acide effectués sur différents extraits avant tout isolement des principes indiquent la libération d'un aglycone qui migre rapidement, comme le révèle en lumière de Wood la fluorescence jaune de son spot, dont le R_f est voisin de 1 (R_R environ 2,2).

L'isolement et la caractérisation des flavonoïdes du Romarin se poursuivent. Ils seront réalisés aussi, dès que possible, sur les feuilles fraîches, avec l'avantage certain qu'offre toujours une matière première intacte, où les difficultés d'analyse ne sont pas augmentées par les bouleversements chimiques qu'entraîne fatalement la dessiccation.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(Laboratoire de Matière médicale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.)

BIOCHIMIE. — *Recherches sur la photolyse* in vitro *du cholestérol, identification des produits de la réaction.* Note (*) de MM. **Jean Roger Claude** et **Jean Louis Beaumont**, présentée par M. Bernard Halpern.

Le cholestérol est susceptible de subir *in vitro* une dégradation photolytique qui peut l'atteindre aussi bien sous forme libre que sous forme estérifiée. Les produits formés ont été identifiés au 7α, 7β et 25 hydroxycholestérol, ou à leur forme estérifiée. Les esters insaturés du cholestérol sont les premiers à subir cette photolyse.

Très récemment, Hais et Myant ([1]) ont montré à l'aide de 24-^{14}C cholestérol, la transformation progressive de cette molécule sous l'action de la lumière. Ce phénomène correspond à un certain nombre de réactions que nous avons pu observer au cours de travaux relatifs à la composition des milieux biologiques en stérols ([2]). On a résumé ici les faits concernant :

1° L'influence de la photolyse sur des stérols non radioactifs issus de milieux biologiques;

2° La nature des stérols qui en résultent;

3° Le rôle des esters du cholestérol au cours de la photolyse.

Méthodes. — 1. *Préparation des fractions stéroliques.* — On prépare un extrait lipidique purifié par la méthode de Delsal ([3]) à partir de mélanges de sérums normocholestérolémiques. On le fractionne par chromatographie sur colonne d'acide silicique selon la méthode de Fillerup et Mead ([4]) : les fractions libres et estérifiées du cholestérol sont ainsi séparées. Afin de voir si la photolyse n'interviendrait pas à ce stade de la préparation, ces chromatographies sont menées parallèlement sur deux échantillons : l'un exposé à la lumière, l'autre placé à l'obscurité.

2. *Réalisation de la photolyse.* — Les fractions stéroliques sèches provenant de ces chromatographies sont exposées 7 jours à la lumière d'un tube fluorescent placé à 30 cm. Des parties aliquotes sont, d'autre part, conservées à l'obscurité. Certains échantillons sont placés sous azote, d'autres sont laissés au contact de l'oxygène de l'air. Avant irradiation et après 4 et 7 jours, une analyse des stérols présents est pratiquée.

3. *Détermination de la composition des fractions stéroliques.* — On la réalise à l'aide des procédés de chromatographie en couche mince (CCM), décrits dans un travail antérieur ([2]). Les chromatogrammes sont développés à la lumière ou à l'obscurité quelles qu'aient été leurs conditions de préparation. Ce protocole a pour but d'apprécier le rôle de la lumière au cours de la CCM.

4. *Identification des stérols néoformés.* — Ces stérols sont caractérisés :

a. Par CCM en utilisant les solvants benzène-acétate d'éthyle (BAE) 9-1; 2-1; 1-2, v/v et toluène-acétate d'éthyle 9-1, v/v.

La révélation est obtenue par pulvérisation :

— d'une solution chloroformique de trichlorure d'antimoine (stérols totaux);

— d'une solution éthanolique d'acide phosphomolybdique à 10 % (stérols hydroxylés).

b. Par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Ces stérols sont isolés par chromatographie en couche mince préparative de 0,7 mm, sur lesquelles on applique 1000 à 4 000 μg de stérols totaux. La migration est réalisée en BAE 1-2. Les zones intéressées sont récupérées puis éluées par du chloroforme. Ces fractions sont alors analysées par CPG à l'aide de l'appareil Aérograph 600 C' à détecteur à ionisation de flamme. Le gaz vecteur est l'azote (55 ml/mn). On opère avec une colonne de 5 pieds × 2 mm de phénylméthyl silicone (SE 52) à 10 % sur « chromosorb W 80-100 mesh » lavé aux acides. La température de la colonne est de 261° ± 0°,5.

5. *Séparation des esters du cholestérol.* — Elle est pratiquée par CCM sur couche de silicagel imprégné de nitrate d'argent en solvant hexane-benzène 1-1 selon la technique de Goodman ([5]).

Résultats. — 1. L'exposition à la lumière est sans action lorsqu'elle a lieu au cours de la chromatographie sur colonne ou en couche mince. Elle engendre d'importantes modifications lorsque les stérols, libres ou estérifiés, provenant de ces chromatographies y sont soumis sous forme sèche (*fig.* 1). Il se forme alors des produits qui ont été identifiés d'après leurs propriétés en CCM (tableau I) et en CPG (tableau II) :

Tableau I.

Référence des stérols isolés par CCM dans divers solvants. Caractéristiques de la révélation.

	Solvants.				Révélations.	
	BAE 9-1.	BAE 2-1.	BAE 1-2.	TAE 9-1.	Cl_3Sb.	A Ph. mol.
Cholestérol	0,38	0,66	0,79	0,41	Violet	+
7 α-hydroxycholestérol	0,035	0,19	0,36	0,045	Bleu	+
7 β-hydroxycholestérol	0,035	0,22	0,43	0,045	Bleu	+
25-hydroxycholestérol	0,09	0,38	0,65	0,14	Bleu gris	+

Tableau II.

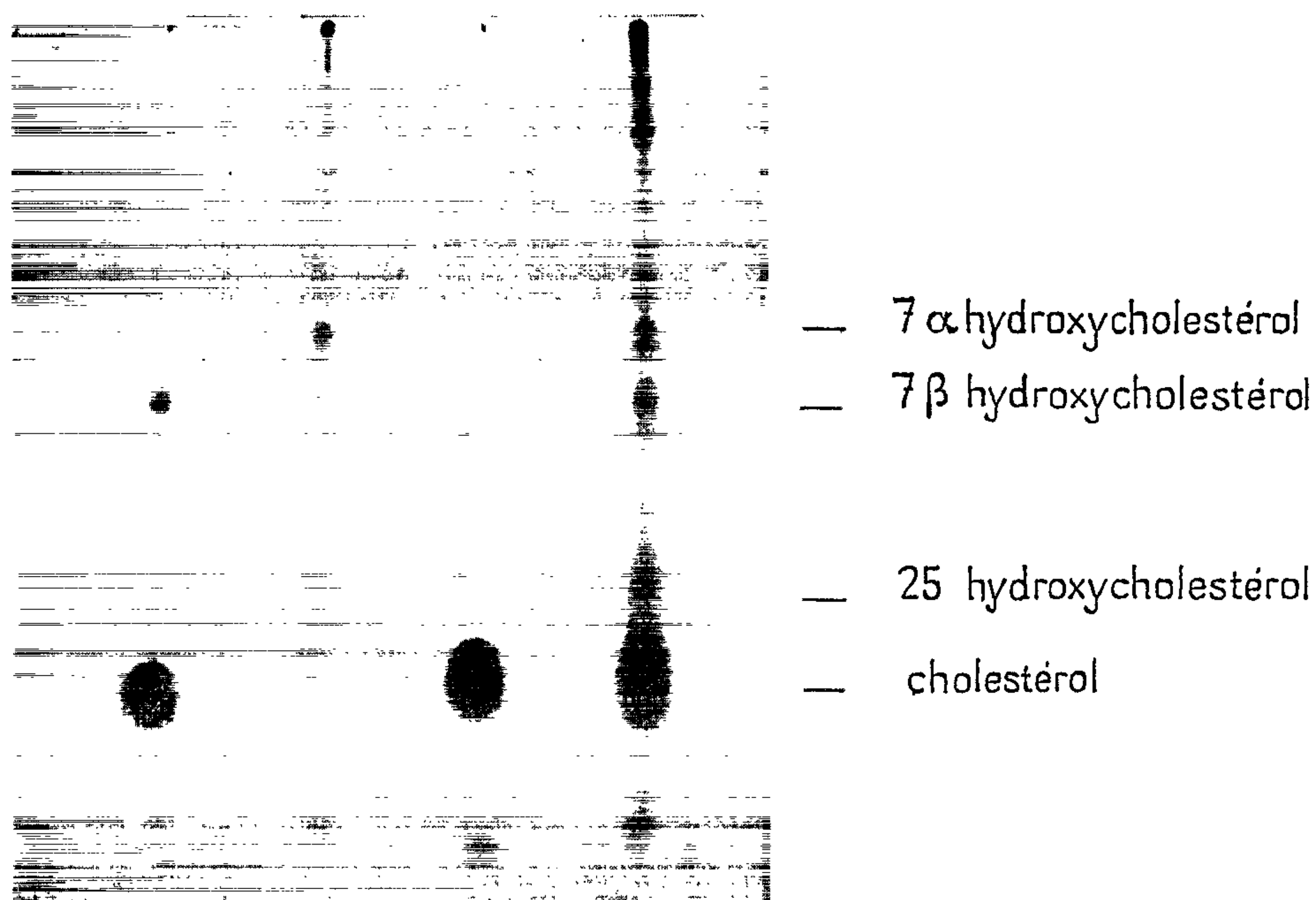
Temps de rétention des stérols isolés sur colonne de SE 52, 10 % *sur chromosorb* W *lavé aux acides* (5 pieds × 2 m).
Température : 260°; débit d'azote : 55 ml/mn.

	Temps de rétention (mn).
Cholestérol	34
7 α-hydroxycholestérol	19
7 β-hydroxycholestérol	19
25-hydroxycholestérol	13,30

a. au 7 α et 7 β-hydroxycholestérol et au 25-hydroxycholestérol qui s'élaborent à partir du cholestérol libre;

b. aux esters de 7α, 7β et 25-hydroxycholestérol qui sont issus des esters du cholestérol; transformation qui paraît se faire spontanément sans que la liaison ester soit hydrolysée.

2. Il est étonnant de constater que cette photolyse ne paraît pas influencée par l'oxygène ambiant, car on l'obtient aussi lorsqu'on irradie une fraction sèche conservée sous azote et elle n'a pas lieu lorsqu'on la conserve à l'obscurité en présence d'oxygène.



CCM de fractions stéroliques libres conservées à la lumière et à l'obscurité. Solvant : benzène-acétate d'éthyle 1-2, v/v; révélation : trichlorure d'antimoine. De *gauche à droite :* 7β-hydroxycholestérol + cholestérol standards; fraction stérolique libre conservée à la lumière; fraction stérolique libre conservée à l'obscurité; mélange de divers standards parmi lesquels 7α et 7β-hydroxycholestérol; 25-hydroxycholestérol; cholestérol.

3. Parmi les esters du cholestérol, les premiers à subir la photolyse sont les esters des acides gras les plus insaturés (acide linoléique, en particulier). Les esters d'acides gras saturés sont peu réactifs.

Conclusions. — Ces observations sont en accord avec celles de Hais et Myant [1], effectuées sur des solutions pures de cholestérol libre marqué. Elles nous ont permis de préciser les conditions de la photolyse, d'identifier les produits formés et de mettre en évidence le rôle des esters d'acides gras insaturés.

Ces faits démontrent l'extrême réactivité du cholestérol *in vitro* et leur mise en évidence semble particulièrement importante si l'on se rappelle que ces stérols néoformés sont habituellement considérés comme des intermédiaires métaboliques essentiels ([6]), ou des constituants normaux des milieux biologiques ([7]). Des précautions particulières devront être prises dorénavant pour les analyses du contenu stérolique des milieux biologiques.

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) I. M. Hais et N. B. Myant, *Biochem. J.*, 94, 1965, p. 85.
([2]) J. R. Claude et J. L. Beaumont, *Ann. Biol. Clin.*, 22, 1964, p. 815.
([3]) J. L. Delsal, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 26, 1944, p. 99.
([4]) D. L. Fillerup et J. F. Mead, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 83, 1953, p. 574.
([5]) D. S. Goodman et T. Shiratori, *J. Lipid. Res.*, 5, 1954, p. 578.
([6]) G. S. Boyd, *Fed. Proc.*, 11e série, 21, 1962, p. 86.
([7]) D. I. Cargill et R. P. Cook, *Biochem. J.*, 93, 1964, p. 504.

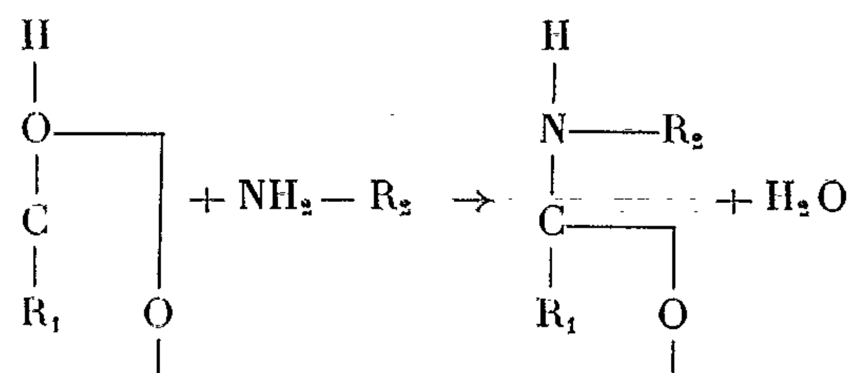
(*Groupe de Recherches sur l'athérosclérose de l'I.N.S.E.R.M., Hôpital Boucicaut*, 78, *rue de la Convention, Paris*, 15e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de l'eau sur les réactions de Maillard.* Note (*) de MM. **Marcel Loncin**, **Daniel Jacqmain**, Mme **Anne-Marie Tutundjian-Provost**, MM. **Joseph-Pierre Lenges** et **Jean-Jacques Bimbenet**, présentée par M. Georges Champetier.

La vitesse des réactions de Maillard dans les solides est maximale pour des humidités relatives d'équilibre de l'ordre de 0.6. Le maximum résulte de l'action de l'eau, d'une part sur la cinétique elle-même et, d'autre part, sur la mobilité des groupements réactionnels.

Les réactions entre les fonctions réductrices des glucides et les groupements —NH_2 d'acides aminés ont été étudiées systématiquement pour la première fois par Maillard en 1912.

Depuis, ces phénomènes ont fait l'objet de nombreux travaux repris dans d'excellentes revues d'ensemble [Hodge, 1953 ([1]); Ellis, 1959 ([2]); Petit, 1964 ([3])]. Les premiers stades de la réaction consistent en la formation d'un composé d'addition qui se déshydrate en donnant une amine substituée, de sorte que la réaction globale peut se représenter dans le cas d'un aldose par



La réaction évolue ensuite d'une manière extrêmement complexe; on constate de nouvelles déshydratations avec formation de 5-hydroxyméthyl-furfural, de réductones, de diacétyle, d'aldéhydes glycérique et pyruvique, d'anhydride carbonique; en même temps des colorations brunes apparaissent et si la réaction est suffisamment avancée, les produits deviennent insolubles dans l'eau.

Ces réactions, dites de Maillard ([4]), sont obtenues par chauffage de solutions aqueuses de sucres réducteurs et d'acides aminés. Elles se produisent également lors de la cuisson des aliments ou au cours du séchage ou du stockage de produits animaux ou végétaux divers; dans le cas des protides, c'est le groupement —NH_2 libre de la lysine qui réagit sélectivement. Ces réactions influencent de façon souvent déterminante les caractères organoleptiques et les qualités diététiques des aliments.

On peut suivre l'évolution des réactions de Maillard par détermination du pouvoir réducteur total, par dosage des groupements —NH_2 libres ou par mesure du CO_2 dégagé; le plus souvent cependant, on suit la réaction

par mesure de la densité optique dans l'ultraviolet vers 300 mμ ou dans le visible vers 420 mμ.

Si l'on conserve, en récipients étanches, un produit solide, contenant à la fois des glucides réducteurs et des protides, il se produit spontanément des réactions de Maillard fortement influencées par la teneur en eau. On peut

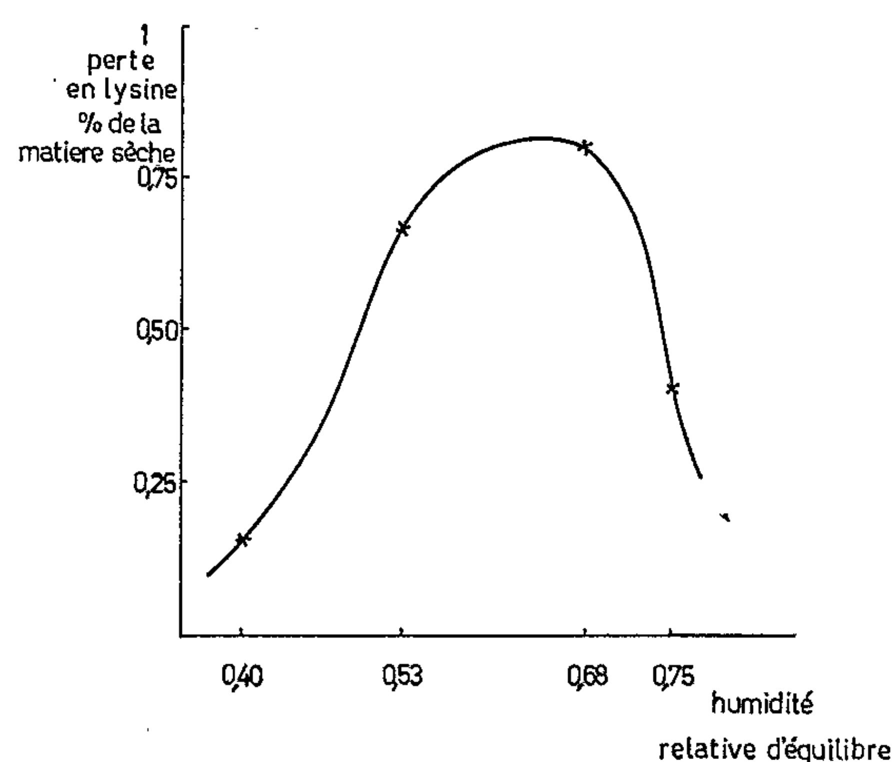


Fig. 1.

aussi déposer des nacelles contenant le produit sur des solutions salines saturées dont l'humidité relative d'équilibre est connue. En observant des poudres de lait placées dans ces conditions à 40°C pendant 10 jours, on obtient des réactions de Maillard qui peuvent être mesurées par la disparition de la lysine libre (*fig.* 1) ou par l'indice de jaune (*fig.* 2).

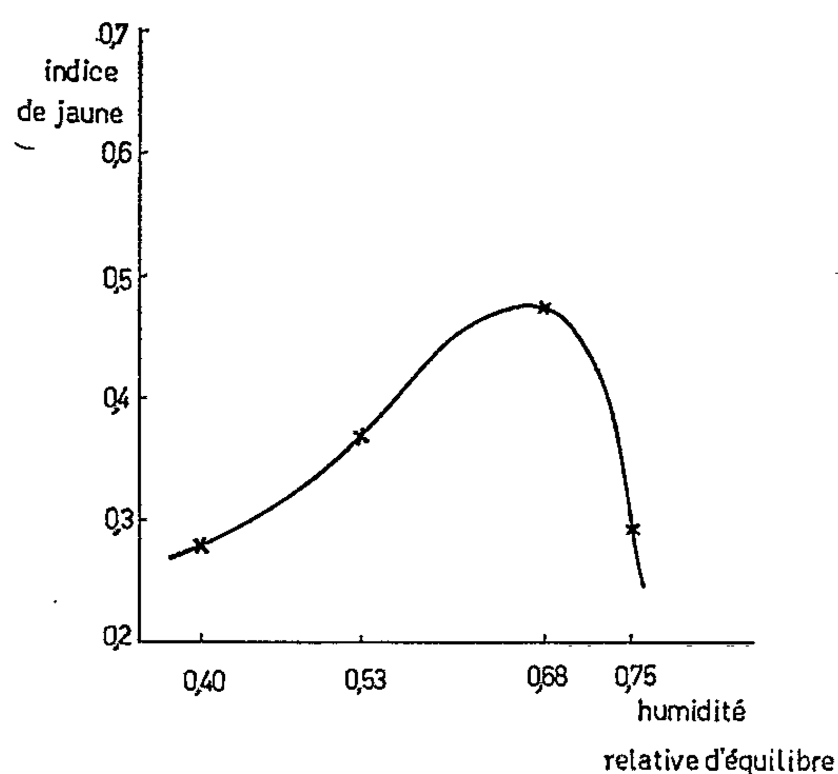


Fig. 2.

La lysine libre a été déterminée par la réaction de Carpenter (1955) ([5]) et l'indice de jaune par l'emploi des coordonnées tristimulus. On peut aussi imbiber des feuilles de papier filtre d'une solution aqueuse molaire

en alanine et en glucose, dessécher et conserver à l'étuve dans des récipients hermétiques en présence de sels permettant d'obtenir une humidité relative déterminée; le degré d'avancement de la réaction peut être mesuré par photométrie directe ou après élution.

Quelle que soit la méthode utilisée, on constate que la vitesse des réactions de Maillard augmente avec la teneur en eau ou l'humidité relative

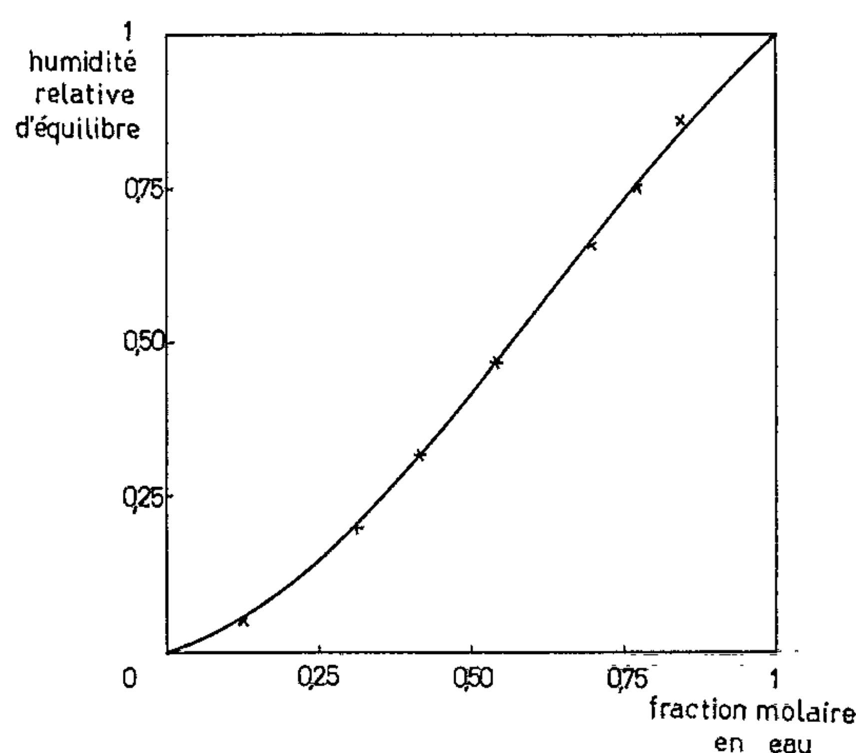


Fig. 3.

d'équilibre, passe par un maximum et diminue ensuite. Des observations analogues avaient été effectuées en 1949 par Lea et Hannan [6] qui opéraient sur des mélanges solides d'acétyl-lysine et de glucose obtenus par lyophilisation de solutions aqueuses. Aucune explication satisfaisante

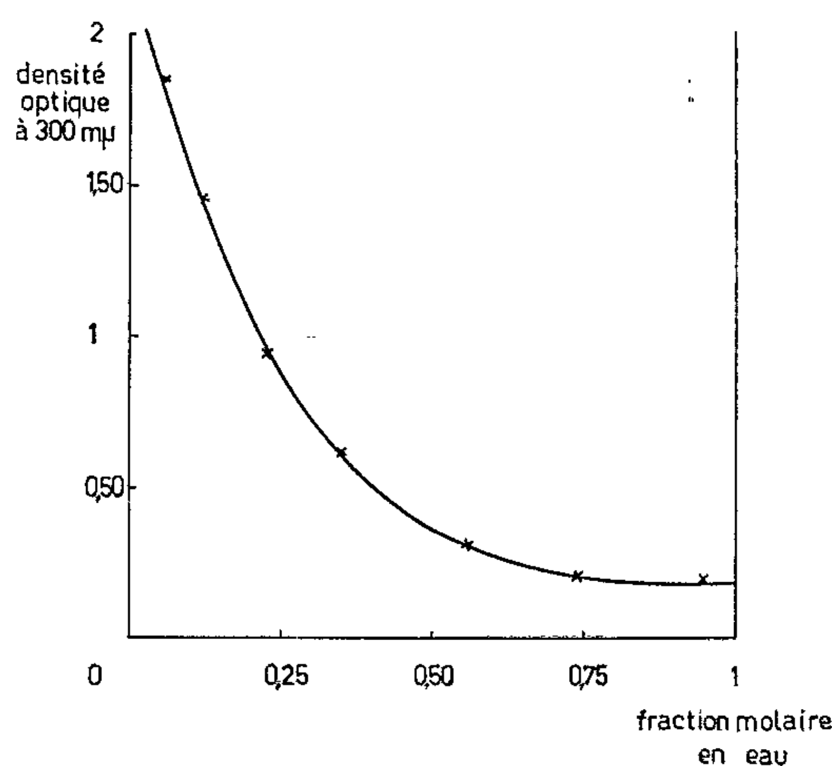


Fig. 4.

n'avait cependant été fournie au fait que la vitesse de réaction passe par un maximum. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué des réactions de Maillard en phase homogène, dans des solutions d'eau-éthanediol dont l'humidité relative d'équilibre peut être réglée à volonté, en variant la

teneur en eau. La figure 3 donne la valeur de l'humidité relative d'équilibre en fonction de la fraction molaire en eau de ces mélanges binaires.

On peut dissoudre dans ces mélanges des quantités de glucose et d'alanine telles qu'elles soient 0,01 molaires en chacun de ces deux corps. Ces solutions, placées dans des tubes scellés, ont été portées pendant 2 h à 90°C et la densité optique a été mesurée à 300 mμ. On obtient ainsi la courbe reprise sur la figure 4.

Des courbes analogues peuvent être obtenues en déterminant la coloration dans le visible. Une élévation du pH du milieu réactionnel accélère la réaction sans modifier l'allure générale de la courbe; la vitesse de réaction diminuant régulièrement lorsque la teneur en eau augmente.

Cette conclusion, en opposition apparente avec les essais précédents, permet cependant de comprendre la raison pour laquelle les réactions de Maillard passent par un maximum dans le cas des solides contenant des proportions croissantes d'eau.

L'eau étant un des produits des réactions de Maillard, possède toujours une influence défavorable. Dans les produits très secs cependant, la mobilité des groupements réactionnels est trop faible pour que les réactions puissent progresser rapidement. La superposition de ces deux influences explique les vitesses relativement faibles observées pour les produits à forte teneur en eau aussi bien que pour les produits fortement déshydratés.

Lors de la cuisson ou du séchage de produits végétaux ou animaux, des gradients de températures et de concentrations apparaissent et déterminent l'importance des réactions de Maillard par les relations températures, temps et humidité relative qui en résultent.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) J. E. Hodge, *Agric. Food Chemistry*, 1, 1953, p. 928.
(2) G. P. Ellis, *Adv. in Carbohydrates Chemistry*, 14, 1959, p. 63.
(3) L. Petit, *Industries alimentaires et agricoles*, 81, 1964, p. 905.
(4) L. C. Maillard, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 66.
(5) K. J. Carpenter et G. M. Ellinger, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 11.
(6) C. H. Lea et R. S. Hannan, *Biochim. Biophys. Acta*, 3, 1949, p. 313.

(*Centre d'Enseignement et de Recherches des Industries alimentaires, Anderlecht Bruxelles, 7*
et *École Nationale Supérieure des Industries agricoles et alimentaires, Massy, Seine-et-Oise*.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude des groupes sulfhydrylés de l'arginine phosphokinase cristallisée au moyen de l'acide 5.5'-dithio-bis-2-nitro-benzoïque*. Note (*) de Mlle **Louise-Anne Pradel**, M. **Rhida Kassab**, Mme **Élisabeth Der Terrossian** et M. **Nguyen Van Thoai**, transmise par M. Jean Roche.

Parmi les trois groupes —SH de l'arginine phosphokinase titrables directement par la N-éthylmaléimide ou par l'acide 5.5'-dithio-bis-2-nitrobenzoïque (DTNB) à pH 8,5, un seul réagit immédiatement avec ce dernier à pH 7. Pour des concentrations stœchiométriques de DTNB, l'enzyme est protégée contre l'action de cet inhibiteur par l'arginine et la phosphoarginine, mais ni par l'ATP-Mg, ni par l'ADP-Mg.

Nous avons montré précédemment, à l'aide du parachloromercuri-benzoate et de la N-éthylmaléimide (NEM), que l'arginine phosphokinase renferme six groupes sulfhydryles totaux, dont trois sont réactifs [1]. La mesure de l'activité enzymatique en fonction de la fixation de NEM sur l'enzyme montre que celle-ci est complètement inhibée lorsqu'il a réagi avec 3 équiv de NEM.

Les résultats ainsi obtenus indiquent que trois groupes —SH de l'arginine phosphokinase présentent une égale réactivité vis-à-vis de NEM. Ils ne démontrent pas toutefois qu'ils sont tous essentiels à l'activité enzymatique.

Dans le présent travail nous avons essayé, à l'aide du nouveau réactif d'Ellman, l'acide 5.5'-dithio-bis-2-nitrobenzoïque (DTNB) [2], d'établir une distinction entre les groupes —SH réactifs et celui ou ceux qui sont indispensables à la catalyse enzymatique.

1. Cristallisation de l'arginine phosphokinase. — L'enzyme est préparée, à l'état homogène, à partir des muscles de homard, selon une méthode déjà décrite [1]. Après dialyse de 24 h à 0° contre tampon glycyl-glycine 0,01 M de pH 7, la préparation (20 mg/ml) est additionnée de sulfate d'ammonium saturé pH 8, à 0°, jusqu'à 65 % de la saturation en sel. Le léger précipité qui se forme est éliminé par centrifugation à 15 000 g; le liquide surnageant est alors additionné goutte à goutte de la même solution de sulfate d'ammonium jusqu'à apparition du premier trouble (65-70 % de la saturation). La solution, abandonnée à la température ambiante pendant 3 à 4 jours, s'épaissit de plus en plus; de petits cristaux apparaissent, qui atteignent au bout de 3 semaines leur grosseur maximale. L'enzyme extraite de muscles de homard — et cristallisée pour la première fois — présente une activité spécifique de 180 à 200 μmoles/mg/mn.

2. Dosage des groupements —SH totaux. — L'acide 5.5'-dithio-bis-2-nitrobenzoïque (DTNB) est employé en solution 10^{-3} M dans le tampon

Tris-CH_3COOH 0,1 M, pH 7 ou glycine-NaOH 0,1 M, pH 8,5. Le volume total du milieu réactionnel est de 3 ml; il contient : 1,58 mg de protéine enzymatique, 1 ml de tampon au pH choisi, 0,5 ml de solution 10^{-3} M de DTNB. Après 20 mn, on mesure à 412 mμ la coloration développée par la libération de l'ion thionitrobenzoïque ($E_M = 13\,600$) contre un témoin contenant le tampon, le DTNB et l'eau.

On dose ainsi six groupements —SH.

3. Cinétique de la réaction. — La vitesse de fixation du DTNB sur les groupements —SH est suivie dans le temps et à deux pH, en l'absence et en la présence des substrats.

a. Effet du pH. — A pH 8,5, le réactif se fixe immédiatement sur trois groupements —SH, la titration des autres groupements s'effectuant plus lentement. La réaction est terminée au bout de 12 mn. A pH neutre, la réaction est moins rapide, mais elle provoque dès son départ la disparition d'un groupement —SH. La totalité des groupements —SH n'est dosée qu'après 25 mn.

b. Effet des substrats. — L'action du DTNB est suivie à pH 8,5 ou 7 en mettant les différents substrats de la réaction enzymatique (ATP-Mg 0,01 M, arginine 0,01 M, arginine + ATP-Mg 0,01 M à pH 8,5 ou ADP-Mg 0,01 M, arginine phosphate 0,01 M, ADP-Mg + arginine phosphate 0,01 M à pH 7) en contact 5 mn avec l'enzyme dans le tampon glycine-NaOH 0,1 M, pH 8,5 ou Tris-acétate 0,1 M, pH 7, avant l'addition du DTNB. On observe que les substrats nucléotidiques ralentissent la fixation du DTNB sur les groupements —SH sans éviter la titration immédiate d'un groupement —SH. Par contre, l'arginine semble accélérer légèrement la réaction; elle permet la titration des groupements —SH totaux en 6 mn.

4. Relation entre la réactivité des groupements —SH de l'arginine phosphokinase vis-avis du DTNB et la diminution de l'activité enzymatique. — *a.* En utilisant la solution de DTNB à la concentration indiquée ci-dessus ($1{,}6.10^{-4}$ M finale), nous mesurons simultanément le nombre de groupements —SH dosés et le degré d'inhibition de l'enzyme. Celle-ci est inactivée totalement dès le début de la réaction après fixation du DTBN sur un groupement —SH. Dans ces conditions, les substrats, qu'ils soient ajoutés séparément ou mélangés, ne protègent pas l'enzyme.

b. En diminuant la concentration de DTNB et en utilisant des quantités stœchiométriques de réactif correspondant à 1, 2, 3, 4, 6 équiv SH, on observe l'inhibition complète de l'enzyme pour un équivalent de réactif utilisé. Dans ce cas, les substrats guanidiques — particulièrement l'arginine — protègent efficacement l'enzyme. Par contre, l'ATP-Mg ou l'ADP-Mg utilisés sont sans effet; la protection n'est pas augmentée quand on les ajoute à l'arginine ou à l'arginine phosphate.

La protection par l'arginine est maintenue en présence de 2 et 3 équiv du réactif utilisé; elle diminue pour des concentrations plus fortes de DTBN, l'ATP-Mg étant sans effet sur la diminution de l'activité enzymatique.

5. *Discussion.* — Les expériences réalisées avec le DTBN à pH 8,5 mettent en relief l'égale réactivité de trois groupements —SH vis-à-vis de l'inhibiteur. A pH 7, l'utilisation du DTBN permet d'individualiser l'un de ceux-ci, essentiel à l'activité enzymatique, et présentant une affinité particulière pour DTNB. La forte affinité de ce groupement pour les substrats guanidiques de la réaction, en particulier pour l'arginine, et le fait que cette dernière protège l'enzyme contre l'inhibition laissent supposer que ce groupe —SH est nécessaire à la fixation du substrat guanidique sur l'arginine phosphokinase. De plus, la diminution de la protection observée en augmentant la concentration en DTNB traduit le caractère compétitif de cette inhibition.

Les nucléotides provoquent un ralentissement de la vitesse de fixation du DTNB, qui ne semble pas être en rapport direct avec les groupements —SH de l'enzyme, puisqu'ils n'exercent aucun effet protecteur. Leur action sur la vitesse de la réaction paraît être le résultat indirect d'un empêchement stérique.

L'existence d'un seul groupement —SH essentiel a été aussi observée dans le cas de la lombricine phosphokinase ([3]). L'étude de sa participation au mécanisme de la réaction catalysée par cet enzyme est actuellement en cours.

En conclusion, l'inhibition stœchiométrique de l'arginine phosphokinase au moyen de la N-éthylmaléimide, a précédemment suggéré que l'activité de l'enzyme est liée à la présence de trois groupes —SH; cette interprétation est due au défaut de sélectivité de l'inhibiteur. La très grande sensibilité de l'un de ces groupes —SH vis-à-vis du DTNB a permis de distinguer, parmi eux, celui qui est essentiel à la catalyse enzymatique.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) L.-A. Pradel, R. Kassab, F. Regnouf et N. V. Thoai, *Biochim. Biophys. Acta*, 89, 1964, p. 255.

(2) G. Ellman, *Arch. Biochem. Biophys.*, 82, 1959, p. 70.

(3) R. Kassab, L.-A. Pradel et N. V. Thoai, *Biochim. Biophys. Acta*, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire de Biochimie générale et comparée,*
Collège de France, 11, *place Marcelin-Berthelot, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation d'acide « homopantothénique » radioactif à partir du γ-aminobutyrate-1-^{14}C chez le rat « stérile »*. Note (*) de

MM. **Gérard Biserte**, **Paul Boulanger**, **Paul-André Finot**, Mlle **Monique Davril**, MM. **Edmond Sacquet** et **Hector Charlier** [1], transmise par M. Jean Roche.

Une forme combinée de l'acide γ-aminobutyrique, de comportement identique à celui des acides homopantothénique et pantothénique, a été identifiée dans l'urine de rats « germ-free » après injection intra-péritonéale d'acide γ-aminobutyrique-1-^{14}C.

En 1955-1956, deux d'entre nous, en collaboration avec R. Plaquet [2] ont caractérisé dans l'urine humaine, grâce à un processus complexe de fractionnement, une forme combinée de l'acide γ-aminobutyrique; le comportement chromatographique du composé et certaines réactions colorées spécifiques ont permis de l'identifier avec une très grande probabilité à l'acide homopantothénique (ou pantoyl-γ-aminobutyrique). Plus récemment, Fuerst et coll. [3] ont effectué la synthèse de l'homopantothénate (qu'ils appellent γ-pantothénate) à partir de pantolactone et de γ-aminobutyrate en présence de mycélium ou d'extraits mycéliaux de *Neurospora crassa*; la combinaison est mise en évidence par le test de croissance de *Lactobacillus arabinosus*, ce microorganisme répondant à la fois au pantothénate et à l'homopantothénate. D'autre part, le couplage de la pantolactone et du γ-aminobutyrate (normal ou marqué par ^{14}C) a pu être obtenu grâce à une poudre acétonique de cerveau de Veau : le produit formé est actif vis-à-vis de *L. arabinosus* et il se différencie du pantothénate à la fois par son comportement en chromatographie sur papier et surtout par la nature de l'aminoacide libéré par hydrolyse.

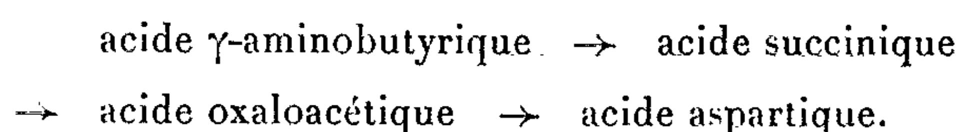
Nous rapportons ici les résultats de nos recherches sur la formation d'homopantothénate *in vivo* explorée au moyen d'acide γ-aminobutyrique-1-^{14}C chez le rat « stérile ». Il ne pouvait être question, en effet, d'effectuer cette étude chez le rat normal, le recueil d'une urine stérile étant impossible et les contaminations bactériennes rendant illusoire l'interprétation des constatations tant positives que négatives.

Mode opératoire. — Dans chaque essai, trois rats « germ-free » *Lobund* (du Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C. N. R. S.) ont reçu chacun 10 μCi d'acide γ-aminobutyrique-1-^{14}C et 2 mg d'acide non marqué, en injection intra-péritonéale. Les urines ont été recueillies pendant 24 h. Dans la seconde série d'expériences, un quatrième rat a été, à l'intérieur même de l'incubateur, placé dans une cage spéciale permettant de recueillir le CO_2 respiratoire.

Les urines sont d'abord passées sur « Amberlite IR 120 »; la fraction non retenue est chromatographiée sur Dowex 2×8 forme formiate (colonne de $150\times0{,}9$ cm), l'élution étant réalisée par deux gradients linéaires formiate d'ammonium 0,3 M, acide formique 0,3 M et acide formique 0,3-0,5 M. L'effluent passe dans un « flow-detector » Packard, qui permet l'enregistrement de la radioactivité, et il est ensuite recueilli dans un collecteur de fractions à raison de 2 ml par tube. La zone d'émergence des acides pantothénique et homopantothénique a été préalablement établie par des essais-témoins : elle se situe au début du second gradient (entre les tubes 95 et 100 dans les conditions de nos essais).

Les tubes correspondant au pic « pantothénique » sont rassemblés, la solution est concentrée sous pression réduite et le résidu hydrolysé par HCl 5,6 N en tube scellé. L'hydrolysat est soumis à une électrochromatographie (pH 3,9 et butanol-acétique : Biserte et coll.) [4] et les composés radioactifs repérés par autoradiographie. Les taches radioactives sont découpées et éluées et leur identification est complétée par radiochromatographie (systèmes-solvants : butanol-acide acétique-eau, 4 : 1 : 5 et phénol [NH_3 3 %]).

Résultats. — Le tableau ci-dessous résume les résultats. L'hydrolysat du pic « pantothénique » donne en électrochromatographie et chromatographie bidimensionnelle une tache radioactive très nette qui coïncide exactement avec les témoins externes et interne d'acide γ-aminobutyrique. On voit donc que l'acide γ-aminobutyrique marqué est introduit dans une combinaison dont le comportement chromatographique est rigoureusement superposable à celui de l'acide pantothénique. La présence dans l'un des essais d'une très petite quantité de β-alanine radioactive s'explique par la transformation rapide :


acide γ-aminobutyrique → acide succinique
→ acide oxaloacétique → acide aspartique.

	Coups-minute (compteur-cloche).	
	1er essai.	2e essai.
Acide γ-aminobutyrique-1-^{14}C injecté	4 500 000	4 500 000
Urines totales de 24 h	458 000 (*)	330 000 (**)
Fraction retenue sur « Amberlite IR 120 »	303 000	180 000
» non retenue sur « Amberlite IR 120 »	11 500	28 800
Chromatographie sur Dowex 2 × 8 : Pic « pantothénique »	2 300	2 200

(*) Soit 10 % de la quantité injectée.
(**) Soit 7 % de la quantité injectée.

CO_2 respiratoire : 2 810 600 coups/mn (comptage par scintillation) sur 4 805 000 injectés, soit 58 % (50 % dans les six premières heures).

Les constatations précédentes ont été confirmées par l'identification de l'acide homopantothénique marqué dans le foie de rats sacrifiés 30 à 90 mn après injection de γ-aminobutyrate-1-^{14}C et dans le tissu cérébral de rat incubé *in vitro* en présence du précurseur radioactif; ces résultats feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Thérèse Ernout (C. N. R. S.).

(2) R. Plaquet, *Thèse Pharmacie*, Lille, 1955; P. Boulanger et G. Biserte, *Exposés annuels de Biochimie médicale*, 18, 1956, p. 123.

(3) R. Fuerst et L. L. Li, *Biochim. et Biophys. Acta*, 86, 1964, p. 26; C. Mc Fall Desha et R. Fuerst, *Ibid.*, p. 33.

(4) G. Biserte, T. Plaquet-Schoonaërt, P. Boulanger et P. Paysant, *J. Chromatog.*, 3, 1960, p. 25.

(*Institut de Recherches sur le Cancer, Lille,*
Convention de la Délégation à la Recherche Scientifique,
Comité Cancer et Leucémie, n° 61-FR-219,
et *Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire*
du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.)

MICROBIOLOGIE. — *Augmentation de la résistance aux infections consécutive à une injection d'endotoxine. Rôle de l'hypophyse et de la surrénale.* Note (*) de Mlle **Monique Parant**, MM. **Fernand Boyer** et **Louis Chedid**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une injection préalable d'endotoxine accélère la vitesse d'épuration sanguine de carbone ou de germes chez la souris normale et augmente sa résistance à l'infection. Tous ces effets peuvent être obtenus chez l'animal privé de surrénales ou d'hypophyse.

Une injection d'endotoxine produit un effet de « tolérance », c'est-à-dire une augmentation non spécifique de la résistance à l'effet pyrogène ou létal de ce même poison bactérien. Nous avons montré que ce phénomène n'est pas sous la dépendance des corticoïdes puisqu'il s'observe en l'absence des surrénales ([1]). L'administration d'antigène glucido-lipidique protège aussi l'animal contre diverses infections microbiennes en augmentant la vitesse d'épuration et de destruction des germes [([2]), ([3])]. Les résultats exposés ici concernent l'étude de ce phénomène chez la souris surrénalectomisée ou hypophysectomisée.

Les techniques que nous avons employées sont exposées en détail dans différentes publications. L'endotoxine est extraite par la méthode de Boivin de *Salmonella enteritidis* (variété *Danysz*) et l'infection est réalisée avec *Klebsiella pneumoniæ* (souche *Caroli*), cultivé en bouillon sérum ([3]). Ces germes sont incubés avec du ^{51}Cr selon la méthode décrite par Howard ([4]). Les volumes sanguins sont évalués en injectant des globules rouges marqués avec ce même isotope ([5]). L'index phagocytaire est mesuré d'après la technique de Biozzi et coll. ([6]). La surrénalectomie est faite 48 h avant l'expérience, l'hypophysectomie deux à trois semaines auparavant ([7]). Sauf dans les cas indiqués, la voie veineuse est employée pour toutes les injections. Les souris utilisées sont des mâles Swiss, pesant de 20 à 25 g.

1. *Vitesse d'élimination de bactéries radioactives et de carbone colloïdal.* — F. Pophillat a signalé que l'hypophysectomie ne modifie pas la vitesse d'élimination sanguine de germes ou de particules de carbone, et que le zymosan stimule l'activité du système réticuloendothélial malgré l'absence de la glande pituitaire. Tous les animaux avaient reçu 0,25 mg de cortisone, dose à laquelle l'hormone seule est sans effet sur l'index phagocytaire ([7]). D'autres auteurs ont étudié l'augmentation de l'épuration de carbone colloïdal après une injection d'endotoxine ou de divers produits. Ils ont constaté que cette action était abolie chez la souris hypophysectomisée non traitée avec la cortisone ([8]). Nous avons repris cette étude en nous plaçant dans des conditions expérimentales similaires à celles des derniers auteurs.

Étant donnée la très grande sensibilité de la souris surrénalectomisée ou hypophysectomisée à l'endotoxine (la DL_{50} par voie veineuse est de 0,03 µg au lieu de 250 µg chez la souris normale), on ne peut stimuler ces animaux qu'avec de très faibles doses d'antigène, soit 0,01 µg par voie veineuse, soit 1 ou 2 µg par voie sous-cutanée. On constate qu'après l'injection d'endotoxine, les vitesses d'épuration sanguine de carbone ou de germes radioactifs sont nettement plus élevées que chez les témoins malgré l'absence de l'hypophyse (tableau I).

TABLEAU I.

	Opérations.	Doses d'endotoxine (24 h avant) (µg).	Index phagocytaire K.	
Carbone (16 mg/100 g)	–	–	0,021 ± 0,0023 (*)	(6)
	–	0,01 (i. v.)	0,028 ± 0,005	(5)
	–	1 (s. c.)	**0,047** (**) ± 0,006	(6)
	Hypophysectomie (***)	–	0,014 ± 0,004	(12)
	»	0,01 (i. v.)	**0,021** ± 0,005	(6)
	»	1 (s. c.)	**0,051** ± 0,008	(14)
	»	2 (s. c.)	**0,059** ± 0,008	(10)
Klebsiella (5.10⁸/100 g).	–	–	0,008 ± 0,0028	(10)
	–	1 (i. v.)	**0,026** ± 0,0024	(10)
	Hypophysectomie	–	0,005 ± 0,0018	(6)
	»	0,01 (i. v.)	**0,011** ∓ 0,0026	(6)
	»	1 (s. c.)	**0,026** ± 0,008	(4)

(*) Déviation standard, le nombre de souris est indiqué entre parenthèses.
(**) Les valeurs en caractères gras sont hautement significatives par rapport aux témoins, $p < 0,01$.
(***) Les souris sont hypophysectomisées depuis trois semaines.

D'autres expériences sont réalisées dans des conditions différentes. Des souris normales, hypophysectomisées ou surrénalectomisées sont sacrifiées 30 mn après l'injection des bactéries et les taux de radioactivité sanguine et hépatique sont comparés. Ceux-ci varient de façon inverse (diminuant dans le sang et augmentant dans le foie) en fonction de la stimulation de l'animal. Pour effectuer ces mesures, il faut tenir compte du fait que le volume sanguin est plus faible chez les souris hypophysectomisées depuis deux semaines que chez les témoins. D'après nos estimations, il serait respectivement de 6,2 et 7,5 %. Les résultats consignés sur le tableau II montrent que :

a. la dose de 0,01 µg d'endotoxine, injectée à la souris normale 24 h avant les bactéries radioactives, est insuffisante pour accélérer l'épuration; pourtant dans ces conditions l'animal est protégé contre l'infection (on le verra plus loin dans le tableau III). Administrée 3 h seulement avant l'expérience, cette même dose augmente nettement la vitesse d'élimination de *Klebsiella* marqués;

b. chez les souris surrénalectomisées ou hypophysectomisées, l'épuration de germes radioactifs est stimulée bien que l'injection de 0,01 μg d'antigène soit faite 24 h auparavant;

c. enfin, l'injection préalable de *Klebsiella* chauffés exerce le même effet que l'endotoxine chez les animaux de ces trois groupes.

TABLEAU II.

Opérations.	Traitement.	Taux de radioactivité (*) sang.	foie.
N (**) (10)........	–	58,6	13
N (5)	0,01 μg d'endotoxine (3 h avant)	33,5	36,2
N (5)	0,01 μg d'endotoxine (24 h avant)	45,3	19,1
N (10)........	1 μg d'endotoxine (24 h avant)	16,7	49
N (5)	10^6 *Klebsiella* chauffés (3 h avant)	31,5	42
Sx (10)........	–	46,3	19,3
Sx (10)........	0,01 μg d'endotoxine (24 h avant)	35,3	31,3
Sx (5)	10^6 *Klebsiella* chauffés (3 h avant)	20,8	53,4
Hx (5)	–	66,9	15,7
Hx (8)	0,01 μg d'endotoxine (24 h avant)	31,8	40,6
Hx (10)........	10^6 *Klebsiella* chauffés (3 h avant)	31,2	44,5

(*) % retrouvés 30 mn après l'injection de 5.10^8 batéries radioactives pour 100 g.
(**) N, souris normales; Sx, surrénalectomie 48 h avant l'expérience; Hx, hypophysectomie deux semaines avant.
Nombre de souris entre parenthèses.

TABLEAU III.

Inoculum.	Opérations.	Traitement.	Survie. 1 jour.	2 jours.	3 jours.	15 jours.
10^2 germes.....	–	–	11/20 (*)	4/20	4/20	0/20
	Sx (**)	–	10/20	6/20	3/20	0/20
10^3 germes.....	–	–	10/20	4/20	1/20	0/20
	Sx	–	15/30	5/30	3/30	0/30
10^5 germes......	–	–	0/10	–	–	–
	–	1 mg de cortisone (***)	0/10	–	–	–
	–	0,01 μg d'endotoxine	10/10	10/10	4/10	0/10
	Sx	–	0/40	–	–	–
	Sx	0,01 μg d'endotoxine	34/40	20/40	11/40	2/40
	Hx	0,01 » »	18/20	17/20	11/20	1/20

(*) Nombre de survivantes/nombre de souris du lot.
(**) Sx, surrénalectomie 48 h avant l'infection; Hx, hypophysectomie deux semaines avant.
(**) Cortisone s. c., 1 h avant les germes; endotoxine i. v. 24 h avant.

Les expériences qui suivent, faites avec des germes vivants, montrent qu'après stimulation par l'endotoxine, la souris surrénalectomisée ou hypophysectomisée est non seulement capable d'éliminer les germes plus rapidement, mais aussi de les détruire comme le fait la souris normale (3).

2. *Résistance à l'infection.* — Contrairement à ce qui a été observé au cours de certaines toxi-infections expérimentales [(9), (10)], la surrénal-

ectomie n'aggrave pas la mortalité des souris infectées par *Klebsiella pneumoniæ* et la cortisone ne les protège pas. En effet, la souche utilisée étant très virulente, nous avons toujours injecté à l'animal un nombre de germes beaucoup plus faible que la dose minimale toxique. Chez la souris surrénalectomisée, celle-ci est de 5.10^7 bactéries chauffées, pour le *Klebsiella* comme pour de nombreuses autres souches Gram-négatif. De plus, l'injection d'endotoxine augmente la résistance de la souris à l'infection même en l'absence de surrénales ou d'hypophyse ([11]). En effet, malgré l'inoculum de 10^5 qui représente plusieurs milliers de fois la dose mortelle, il suffit d'injecter 0,01 μg d'endotoxine la veille pour prolonger d'une manière très significative la survie de ces souris (tableau III).

En conclusion, les résultats de survie et d'épuration de germes radioactifs démontrent que la capacité d'éliminer et de détruire les germes virulents est augmentée par l'injection d'une très faible dose d'endotoxine malgré l'absence de corticoïdes. L'ablation de l'hypophyse ou de la surrénale n'influence pas la résistance de la souris au *Klebsiella* et n'abolit pas l'action stimulante de l'antigène.

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) L. CHEDID, M. PARANT, F. BOYER et R. C. SKARNES, *Symp. on Bacterial Endotoxins*, Rutgers University, 1963, p. 500.

([2]) D. ROWLEY, *Symp. on Bacterial Endotoxins*, Rutgers University, 1963, p. 359.

([3]) M. PARANT, F. BOYER et L. CHEDID, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2630.

([4]) J. G. HOWARD, G. BIOZZI, B. N. HALPERN, C. STIFFEL et D. MOUTON, *Brit. J. exp. Pathol.*, 40, 1959, p. 281.

([5]) L. CHEDID et M. PARANT, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 170.

([6]) G. BIOZZI, B. BENACERRAF et B. N. HALPERN, *Brit. J. exp. Pathol.*, 34, 1953, p. 441.

([7]) F. POPHILLAT, *Ann. Inst. Pasteur*, 103, 1962, p. 43.

([8]) F. J. DI CARLO, V. L. BEACH, L. J. HAYNES, N. J. SLIVER et B. G. STEINETZ, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 170.

([9]) F. BOYER et L. CHEDID, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 453.

([10]) L. CHEDID, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 1957, suppl. XII.

([11]) Cependant, l'association de corticoïdes paraît souhaitable puisque ces hormones sont antitoxiques et ne s'opposent pas à l'augmentation de la résistance consécutive à une injection d'endotoxine.

(*Centre National de la Recherche Scientifique et Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris*, 15e.)

BACTÉRIOLOGIE. — *Mutations et production de polyosides par une souche marine de* Bacillus sp. Note (*) de M. **Jacques Kaufmann**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Le dénombrement des colonies sur différents milieux ensemencés avec un *Bacillus* sp., permet de constater un taux de mutation élevé chez cette nouvelle souche bactérienne se traduisant, sur certains milieux, par une dominance du mutant non proliférant. Le phénomène apparent de répression provoqué par les sels azotés sur la synthèse de la fructoside-polymérase est, en fait, dû à la sélection d'un mutant.

Au cours de nos études sur les bactéries du milieu fluvio-marin de l'estuaire de l'Orne, nous avons isolé un *Bacillus sp.*, halotolérant, non fixateur de l'azote atmosphérique, se caractérisant par la production de polyosides visqueux, à partir de différents glucides, sur milieux non azotés gélosés ou liquides ([1]). L'aspect des colonies donnant l'apparence de volumineuses gouttes de rosée, de nature consistante, rappelle celui du genre *Beijerinckia*. L'examen microscopique révèle la présence de quelques rares cellules en formes de bâtonnets de $4 \times 0{,}8\ \mu$ environ ne présentant généralement qu'une granulation punctiforme caractéristique à l'intérieur de chaque cellule. Le tableau suivant résume les principaux caractères de cette souche :

	Milieu liquide.	Milieu gélosé.		
Composition des milieux.	Production de polyosides.	Production de polyosides.	Aspect des colonies.	sporulation.
MG	+	+	L	—
MS	+	+	L	—
$MSNH_3$	—	—	ly	—
$MSNO_3$	—	—	ly	—
MSArg	+	+	L	—
MSTry	+	+	L	—
MSP	—	+	L + ly	—
$MSPNH_3$	—	+	L + ly	—
MP	—	—	r	+

M, milieu minéral non azoté : 0,02 g KH_2PO_4; 0,01 g NaCl; 0,01 g $MgSO_4$, $7H_2O$; 0,0001 g $Fe_2(SO_4)_3$; 0,0001 g $MnSO_4$, H_2O; 100 ml H_2O. Le milieu est ajusté à pH 7 avec NaOH. La gélose est à 2 g %.

G, glucose à 1 g %; S, saccharose à 1 g %: NH_3, $(NH_4)_2SO_4$ à 0,2 g %; NO_3, KNO_3 à 0,2 g %; Arg, arginine à 0,1 g %; Try, tryptophane à 0,1 g %; P, peptone à 1 g %.

L, colonie lisse, volumineuse; ly, colonie en voie de lyse. La lyse commence par le centre de la colonie et, après quelques jours, la colonie a pratiquement disparu; r, colonie rugueuse, petite (1 mm de diamètre).

Cette souche, après son isolement, sporulait également sur les milieux $MSNH_3$, $MSNO_3$ et MSP. Ce caractère a disparu au cours des repiquages sans doute dû à l'isolement d'un mutant. La sporulation sur milieu MP est rapide, toutes les cellules sont sporulées après 24 h d'incubation à 28°C. C'est une spore ovoïde de dimensions $1{,}5 \times 0{,}8\ \mu$. Nous n'avons plus jamais observé de formes sporulées sur les autres milieux même dans les vieilles cultures.

La production de polyosides se traduit sur milieu gélosé par des colonies lisses, volumineuses (colonie L). Le polyoside est mis en évidence au microscope après coloration par le bleu de méthylène. En milieu liquide, la production est mesurée par l'augmentation de viscosité du milieu et par le poids de polymère obtenu par précipitation à l'alcool. Suivant la source de glucide, le polymère obtenu est un polyglucoside ou un polyfructoside [1].

L'addition de sels azotés minéraux dans les milieux MS ou MG provoque l'arrêt de la production de polyosides. Ces sels semblent réprimer la

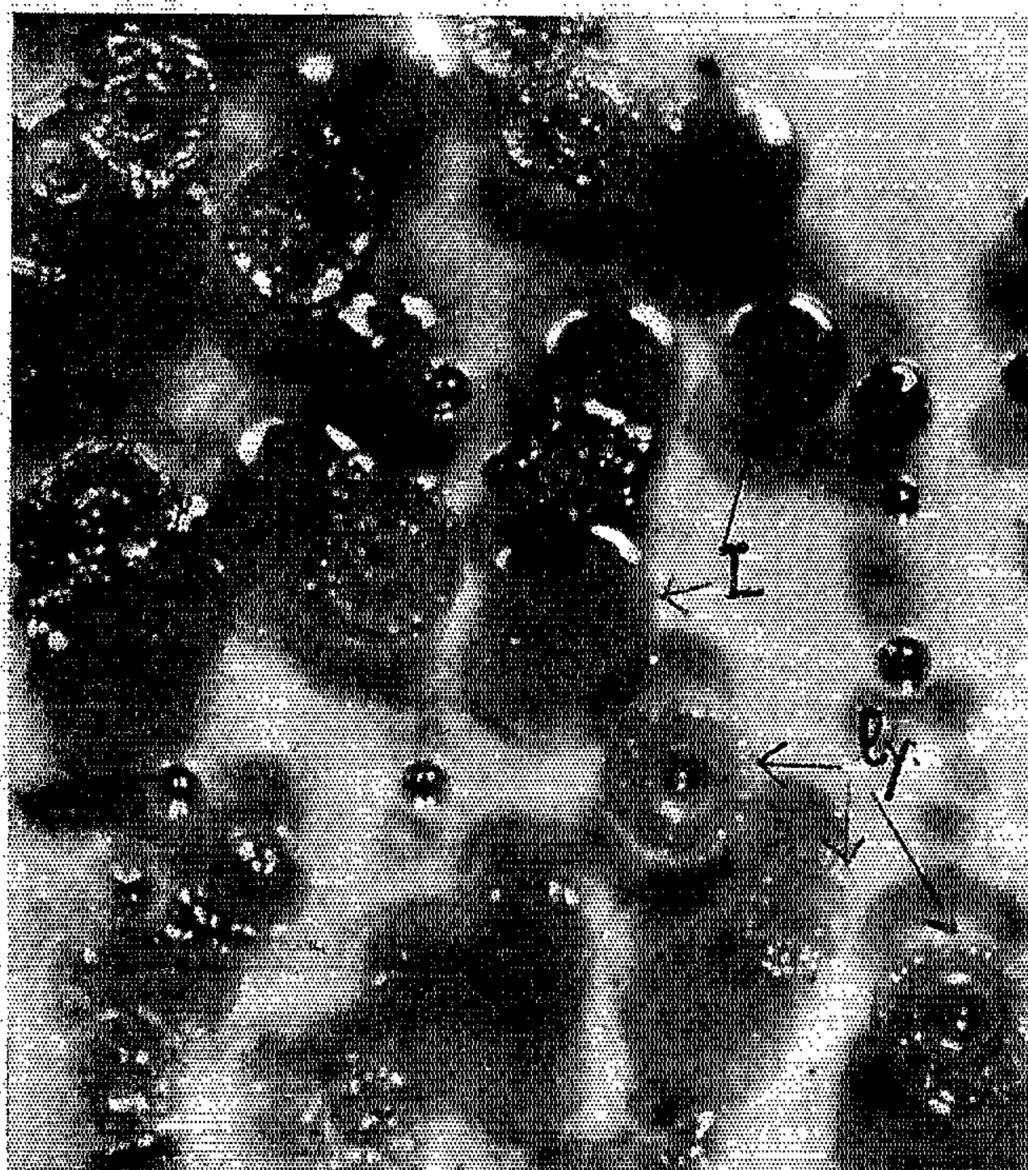


Fig. A. — Colonies sur milieu MSP montrant le type L (colonie volumineuse) et le type ly (colonie en voie de lyse).

synthèse de la polymérase car le milieu $MSPNH_3$ gélosé est favorable à la production de colonies L et l'on constate, parfois, sur milieu $MSNH_3$ ensemencé massivement, l'apparition de colonies L. Ces sels ne possèdent donc pas d'action inhibitrice sur l'activité de l'enzyme. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Mandelstam sur *E. coli* [2]. Cet auteur a constaté une production intense de β-galactosidase par une suspension lavée, non proliférante, d'*E. coli* préalablement cultivé sur milieu non azoté. En poursuivant l'étude de ce phénomène de répression provoqué par les sels azotés, nous avons constaté un autre fait inattendu. Le milieu MS liquide, étalé sur milieu gélosé MS ou $MSNH_3$, donne un nombre de colonies nettement plus élevé que le milieu liquide $MSNH_3$ bien que

l'examen microscopique révèle un nombre de bactéries plus élevé sur ce dernier milieu. Afin de préciser ces deux constatations contradictoires, nous avons ensemencé différents milieux de culture gélosés, répartis dans des boîtes de Pétri, avec différentes dilutions d'une suspension faite à partir d'une colonie isolée sur ces différents milieux. L'inoculum, bien agité, mesuré avec soin, est ajouté dans 3 ml de milieu gélosé à 7 g ‰ maintenu en surfusion à 43°C. Cette gélose molle est ensuite coulée sur

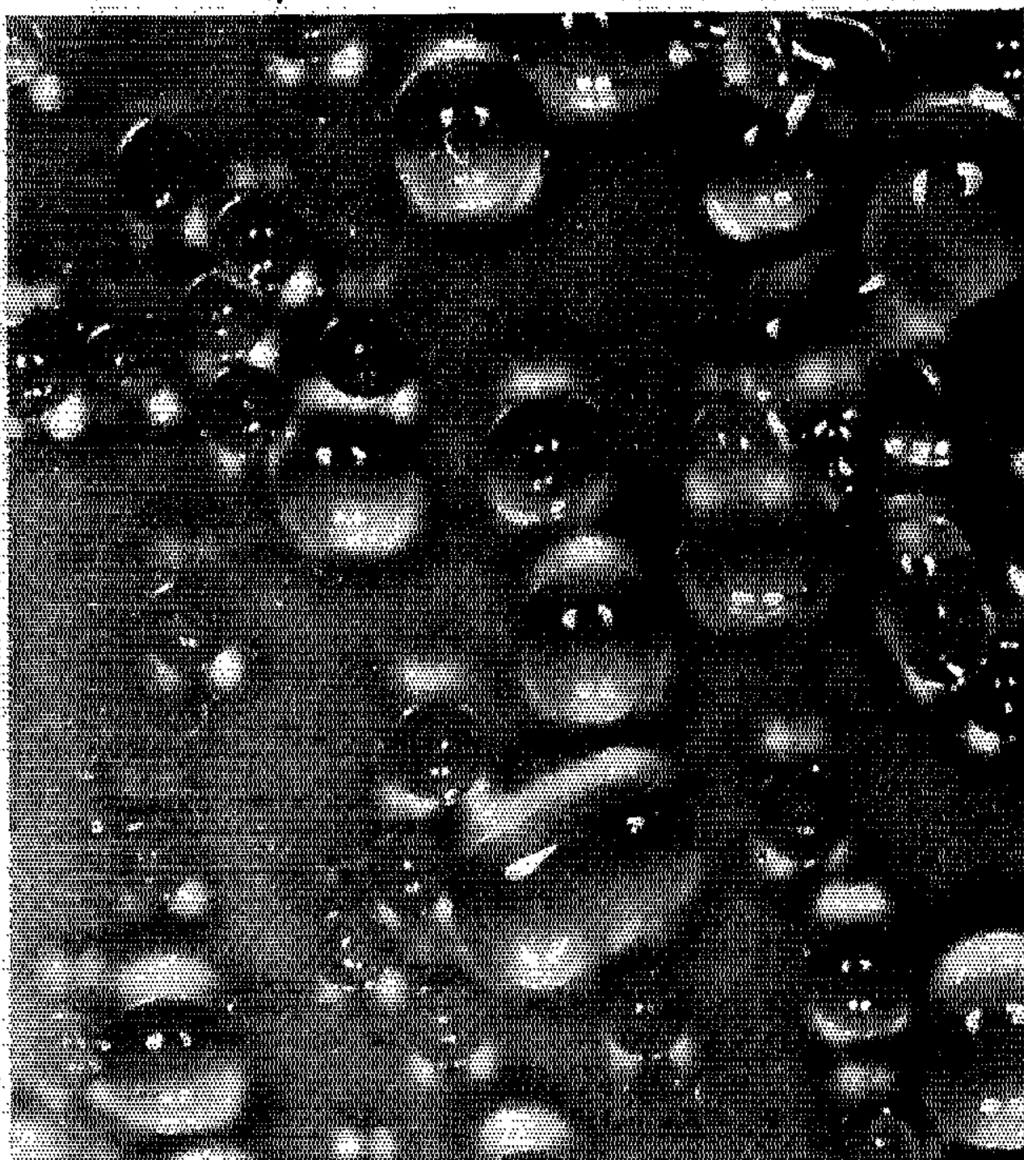


Fig. B. — Colonies L sur milieu MS.

le milieu correspondant en boîte de Pétri. Le nombre de colonies sur les différents milieux, en fonction du milieu de prélèvement, a été le suivant (la lecture se rapporte à une même dilution) :

Milieux d'étalement.	Milieux de prélèvement.					
	MS.	MSNH$_3$.	MSArg.	MSTry.	MSP.	MP.
MS.	55	82	39	320	Confl	45
MSNH$_3$.	48	150	56	250	»	180
MSArg.	42	135	37	230	»	15
MSTry.	0	0	0	1	180	11
MSP.	213	450	66	Confl	Confl	90
MP.	1300	1850	85	2800	»	74

Le maximum de variation trouvé entre les sept exemplaires de cette expérience a été de 18 %. L'ensemencement d'une colonie entière sur

milieu MSTry, prélevée sur chacun des différents milieux, provoque, dans tous les cas, la formation de colonies. Après 96 h de culture, la totalité des colonies sur milieu $MSNH_3$ et la majorité sur milieu MSP sont lysées. Les colonies lysées sont stériles sur les six milieux. Nous n'avons jamais observé de colonies lysées sur les autres milieux. Les milieux MS, MG et MP conviennent à l'entretien de la souche. L'examen du tableau permet de constater :

1° Un nombre de colonies différent suivant le milieu d'étalement suggérant la présence, dans chaque colonie, de plusieurs mutants ce qui implique un taux de mutation élevé.

2° Parmi tous les variants présents dans une colonie sur milieu non peptoné, le plus nombreux n'est pas le variant actif, proliférant. Ce fait est particulièrement net pour le variant $MSTry^+$ (variant proliférant sur milieu MSTry).

Quant au phénomène de lyse constaté sur les milieux $MsHN_3$ et MSP, tout se passe comme si ces milieux provoquaient l'induction d'un mutant lysogène ou colicinogène.

La différence entre le nombre de colonies MS^+ et $MSNH_3^+$ provenant d'un inoculum MS n'est pas significative mais elle le devient à partir de l'inoculum MP. Le mutant $MSNH_3^+$ est donc différent de mutant MS^+. Le phénomène apparent de répression provoqué par les sels azotés sur la synthèse de la polymérase est, en fait, dû à la sélection d'un mutant.

On démontre qu'un taux de mutation supérieur à 0,25 provoque rapidement une dominance du mutant non proliférant sur le variant actif. Plus le taux est élevé, plus le nombre total de cellules est faible. Un taux de mutation de l'ordre de 0,3 permet d'expliquer les résultats observés sauf dans le cas du variant $MSTry^+$ où le rapport $MSTry^+/MP^+$, supérieur à 1000, est incompatible avec les calculs. Il faut admettre dans ce cas, une lyse partielle des mutants $MSTry^+$. Les fluctuations moindres constatées sur les milieux ensemencés avec un inoculum MSP ou MP s'expliquent par une action moins sélective de ces milieux.

Le fait que l'action sélective d'un milieu peut se traduire, dans le cas d'une population bactérienne, par une dominance du mutant non proliférant, vient à l'appui des constatations de Luria et Delbrück ([3]), Demerec ([4]), Witkin ([5]), Newcombe ([6]), Lederberg et Lederberg ([7]) à savoir le caractère spontané des mutations bactériennes.

(*) Séance du 8 mars 1965.
(1) J. Kauffmann, *Bull. Soc. Phys. végét.* (sous presse).
(2) J. Mandelstam, *Biochem. J.*, 79, 1961, p. 489.
(3) S. E. Luria et M. Delbrück, *Genetics*, 28, 1943, p. 491.
(4) M. Demerec, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 31, 1945, p. 16.
(5) E. M. Witkin, *Genetics*, 32, 1947, p. 221.
(6) H. B. Newcombe, *Nature*, 164, 1949, p. 150.
(7) J. Lederberg et E. M. Lederberg, *J. Bact.*, 63, 1952, p. 399.

(*Laboratoire de Microbiologie du Sol de la Faculté des Sciences de Caen.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude immunochimique des complexes ordonnés polyribonucléotidiques : le cas du poly* (A + U) (1). Note (*) de

Mlle Claude Souleil, MM. Jacques Panijel et Philippe Cayeux, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les anticorps « Ab I » présents dans les sérums antiribosomes précipitent de façon différente les RNA ribosomaux ou solubles : cette différence est liée à une différence de structure et non de taille (4). L'étude du système « poly A-poly U » permet d'éprouver l'hypothèse selon laquelle la présence de régions ordonnées entraînerait la modification des propriétés immunochimiques.

1. Matériel et Méthodes. — *a*. Les anticorps « Ab I » obtenus comme précédemment [(2), (3)] ont été purifiés par deux chromatographies successives sur Sephadex G 200 en $MgCl_2M$, et amenés par étapes successives, — dont traitement par le versène —, en milieu de force ionique nulle : on dispose ainsi d'une solution stable d'anticorps à 1,3 mg/ml dans l'eau tridistillée à pH 7,4.

b. Les polynucléotides, fournis par Miles C_o., sont repurifiés par précipitation alcoolique et chromatographie sur Sephadex G 200. Après traitement par le versène et dialyse, ils sont dissous dans l'eau tridistillée à pH 7,4. Dans ce milieu, les mélanges « poly A + poly U » ne donnent lieu à aucune hypochromie, immédiate ou retardée. L'addition de $Mg^{++}5.10^{-4}M$ entraîne une hypochromie maximale en 90 mn à 20°C. Dans les expériences rapportées ici, les mélanges à parties égales de poly A et poly U en $Mg^{++}5.10^{-4}$ M présentent une hypochromie qui atteint 25 % et correspond à plus de 90 % de complexe bicaténaire « poly (A + U) ».

c. Les réactions immunochimiques sont effectuées selon nos microméthodes précédentes (3); les produits sont délivrés sous volume constant à l'aide de micropipettes à constriction et laissés en contact 4 h à 4°C. Dans ces conditions, les polynucléotides ne subissent pas de précipitation spontanée en $Mg^{++}5.10^{-4}M$. Les précipités spécifiques sont recueillis, lavés et dosés, d'une part pour les protéines, d'autre part pour les mononucléotides obtenus après hydrolyse perchlorique.

2. Résultats. — 1° *Réactions dans l'eau tridistillée sans* Mg^{++}. — A. *Cas du poly* A *et du poly* U. — Tous deux sont précipités de façon identique (*fig.* 1) jusqu'à la zone d'équivalence, où 45 % des « Ab I » sont retrouvés dans les précipités. Au-delà, intervient le phénomène de dissolution en excès d'antigène, nettement plus marqué pour le poly U.

B. *Cas du mélange « poly* A + *poly* U ». — Pour un mélange à parties égales, la courbe de précipitation calculée à partir des précipitations séparées de chaque polynucléotide et la courbe expérimentale se super-

posent exactement (*fig.* 2). Les « Ab I » précipitent donc les deux polynucléotides non préférentiellement et sans inhibition réciproque.

2° *Réactions en* $Mg^{++} 5.10^{-4}$ M. — A. *Cas du poly* A *et du poly* U. — La présence du Mg^{++} modifie les caractères de précipitation des deux polynucléotides (*fig.* 2) : au maximum de précipitation, on retrouve 60 % des anticorps dans le précipité, soit un tiers de plus qu'en absence de Mg^{++}, tandis que la dissolution en excès d'antigène, très progressive, surtout avec le poly A, commence pour des quantités de polynucléotide plus élevées. Une concentration de Mg^{++} aussi faible que celle utilisée ici

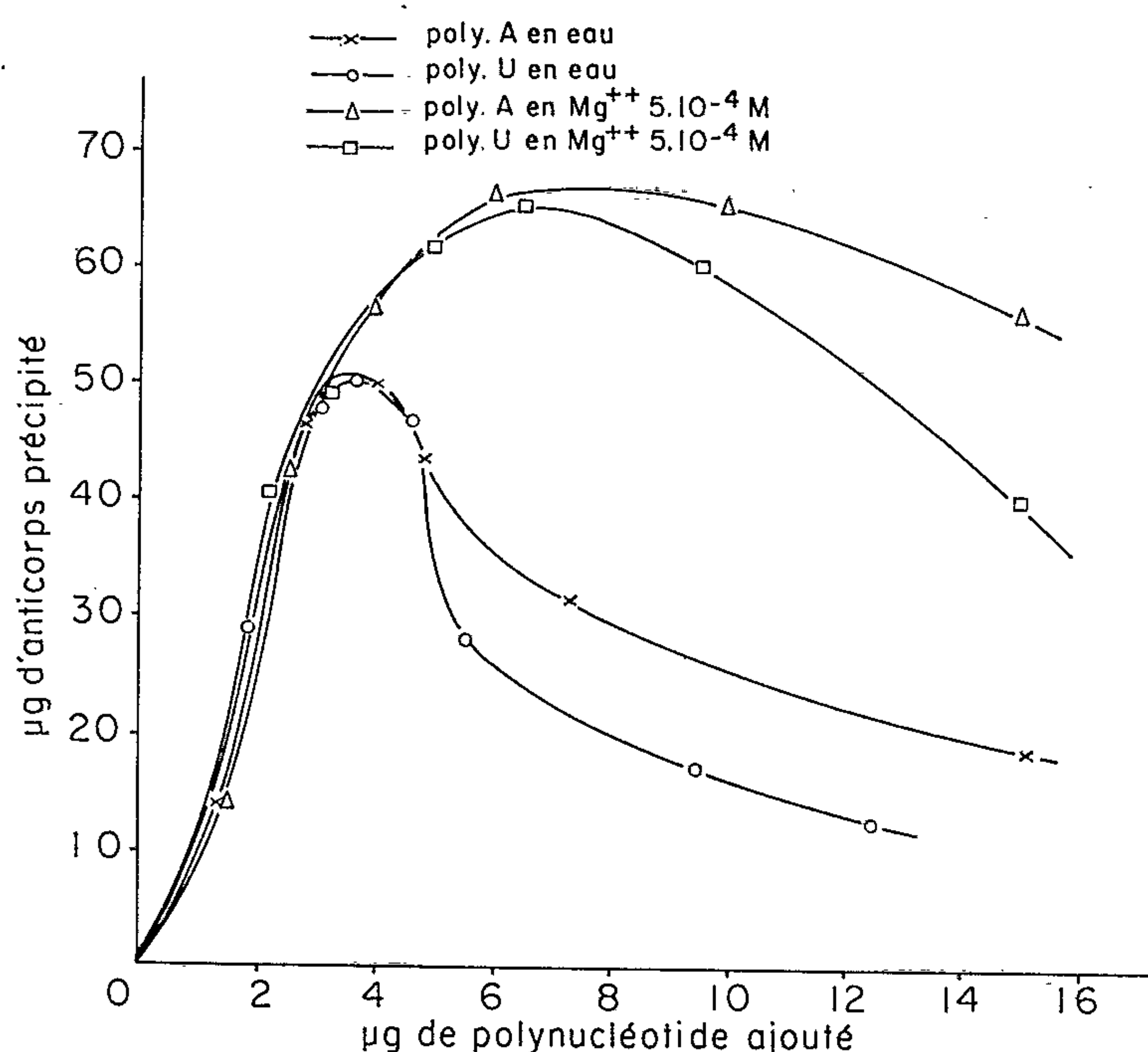


Fig. 1.

n'exerce pas d'influence dans le cas des réactions immunologiques généralement étudiées. Il est donc vraisemblable que ces effets ne concernent pas les conditions d'interaction entre les sites spécifiques de l'antigène et de l'anticorps, mais doivent plutôt être rapportés à l'état des antigènes, dont le Mg^{++} neutralise la plupart des charges phosphate négatives.

B. *Cas du mélange « poly* A + *poly* U ». — Pour apprécier utilement les modifications immunochimiques déterminées par la formation en Mg^{++} du complexe « poly (A + U) », il convient de le comparer non pas au mélange dans l'eau sans Mg^{++}, mais au mélange théorique « poly A + poly U », calculé à partir des précipitations séparées de chaque polynucléotide, tel qu'il se comporterait en Mg^{++} s'il n'y avait pas formation du complexe. On constate alors (*fig.* 2) que la quantité d'anticorps précipitée dans le cas du complexe est inférieure à celle, calculée, du

mélange théorique; par contre, la quantité d'antigène précipité (exprimée en mononucléotides) lui est supérieure. Ces observations sont précisées par l'étude des rapports « anticorps précipité/antigène précipité » (Ab/Ag) (*fig.* 3). Dans l'eau sans Mg^{++}, les courbes des rapports théoriques et expérimentaux coïncident. En Mg^{++}, par contre, la courbe expérimentale du complexe est toujours au-dessous de la courbe du mélange théorique :

a. dans la zone d'équivalence, les deux courbes sont parallèles, les valeurs de Ab/Ag pour le complexe étant en moyenne égales à la moitié de celles du mélange théorique;

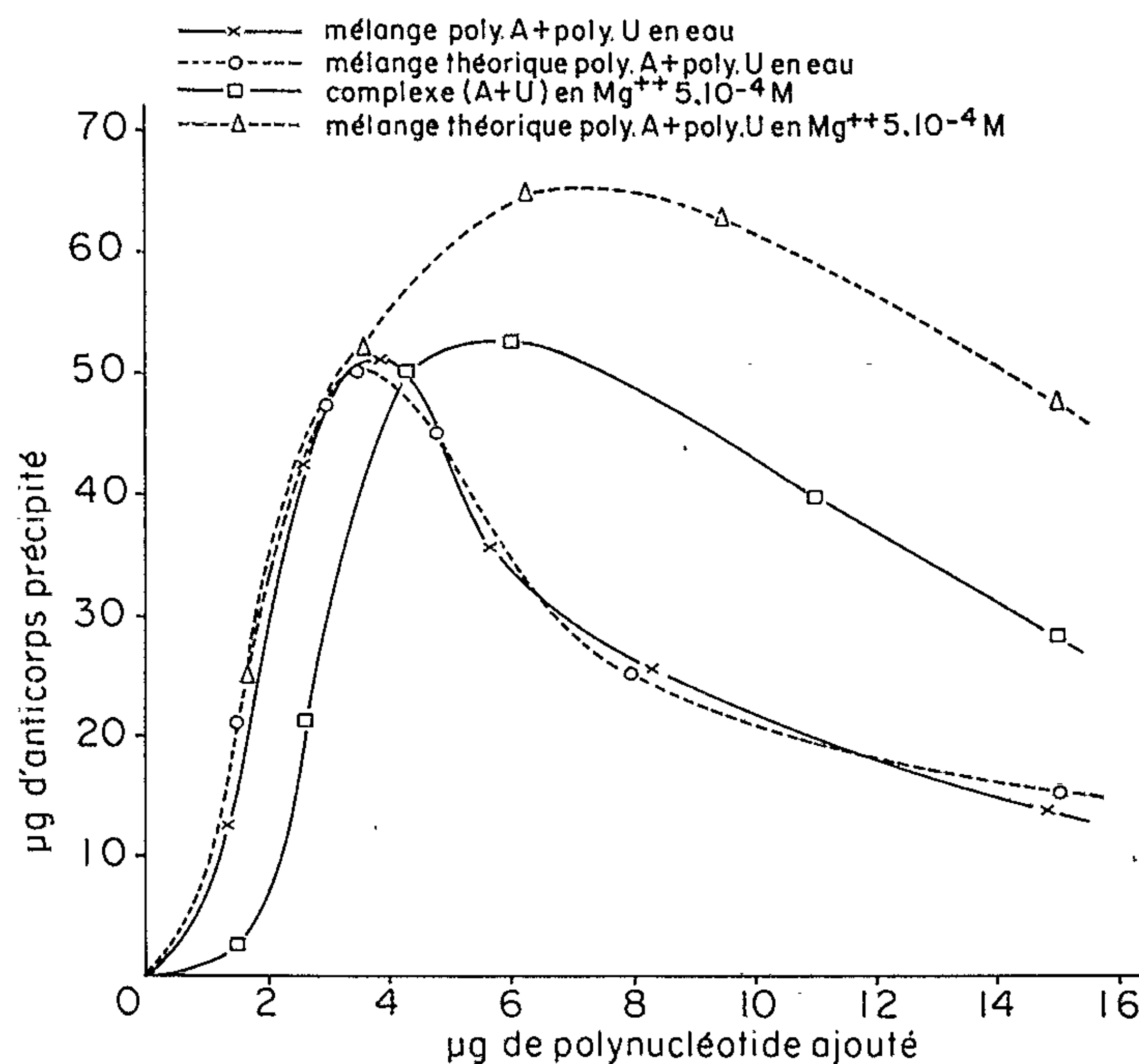


Fig. 2.

b. en excès d'antigène ou d'anticorps, les rapports Ab/Ag des polynucléotides séparés ou du mélange théorique tendent vers des valeurs très élevées, alors que, pour le complexe, elles restent limitées en excès d'anticorps et ne cessent ensuite de diminuer, même en excès d'antigène.

3. Discussion. — Les résultats préliminaires que nous rapportons ici permettent donc d'attribuer des caractères immunochimiques particuliers à la présence d'une double chaîne dans un système polyribonucléotidique : l'abaissement des valeurs du rapport Ab/Ag nous paraît d'autant plus significatif que des expériences ultérieures nous ont permis de retrouver ce phénomène dans le cas du complexe « poly (C + I) » ([6]). Il s'explique, d'une part, par le masquage d'une partie des sites spécifiques, — particulièrement évident dans le cas du poly (A + U) — d'autre part, par le

fait que chaque site antigénique est désormais supporté par une molécule qui, après hydrolyse, se résoud en une quantité de mononucléotides supérieure à celle d'une chaîne monocaténaire.

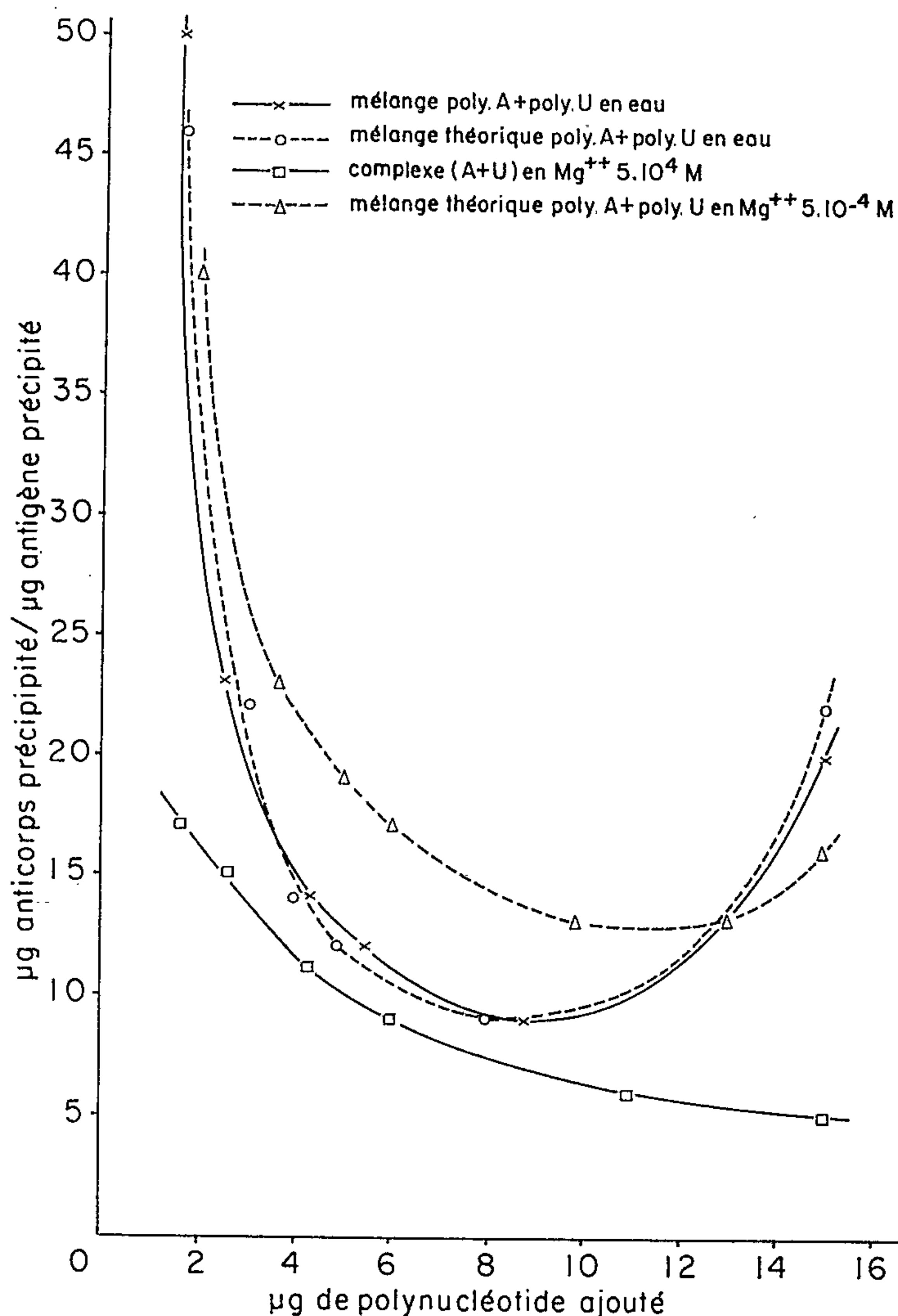


Fig. 3.

Ces résultats et ceux d'expériences en cours nous laissent espérer que la méthode immunochimique pourra être appliquée à l'étude d'autres problèmes de structure des polyribonucléotides.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(¹) Travail effectué à l'aide d'une subvention de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Biologie moléculaire).

(²) P. Cayeux, J. Panijel et C. Souleil (à paraître).

(³) J. Panijel et E. Barbu, *Pathol. et Biol.*, 9, 1961, p. 2243.

(⁴) J. Panijel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4130.

(⁵) J. Panijel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4540.

(⁶) C. Souleil, J. Panijel et P. Cayeux (à paraître).

(*Service du Streptocoque, Institut Pasteur,*
25, rue du Docteur-Roux, Paris.)

IMMUNOLOGIE. — *Augmentation du taux des anticorps tétanique et diphtérique consécutivement à l'action des rayons X.* Note (*) de MM. **Jean Loiseleur, Olivier Girard** et Mlle **Michelle Petit**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les rayons X, administrés à des cobayes préparés par deux injections successives d'un mélange des anatoxines tétanique et diphtérique, entraînent une augmentation importante du taux des anticorps. Cette irradiation doit être effectuée à un moment situé entre les deux injections. La dose de rayons X doit être faible si elle intéresse la totalité de l'organisme ou forte pour le cas où elle reste localisée sur l'un des membres.

Dans une Note précédente ([1]), deux d'entre nous ont montré qu'une administration de rayons X entraîne une augmentation importante du taux des anticorps chez le lapin préparé par une série d'injections d'ovalbumine. Cette augmentation peut être obtenue en choisissant, pour l'administration des rayons X, soit une dose très faible (35-60 r) répartie sur la totalité de l'organisme, soit une dose élevée (100 à 400 r) localisée sur l'un des membres. Ces irradiations doivent intervenir à un moment situé après la première des injections préparantes et avant la seconde. Dans les deux cas, l'action des rayons X consiste à libérer, dans la circulation, les produits de la radiolyse de l'anticorps dont la formation a commencé aussitôt après la première injection de l'antigène. Le choix du moment de l'irradiation consiste à permettre le déversement simultané, dans la circulation, du mélange de l'antigène apporté par la seconde injection et des constituants de l'anticorps qui sont présents dans les produits de la radiolyse du tissu lymphoïde.

Jusqu'à maintenant, cette augmentation des anticorps avait été observée à l'aide de tests physicochimiques (l'épreuve de viscosité et la floculation) sur des lapins préparés avec l'ovalbumine. Nous apportons ici, la confirmation de ces résultats sur des cobayes préparés par deux injections du mélange des anatoxines tétanique et diphtérique et en titrant, par voie biologique, les anticorps correspondants.

1. Cinquante cobayes reçoivent une injection intramusculaire de 1 ml du mélange des anatoxines. Les animaux sont divisés en cinq lots. Le premier sert de témoins. Les autres subissent l'administration *in toto* de 60 r après 8, 10, 12 et 14 jours. Le 15e jour, on procède à la 2e injection de 1 ml des anatoxines. Le sang est prélevé un mois après et les anticorps sont dosés en cherchant la tolérance à des mélanges, à titre variable, de ce sérum et de toxine. Chez les témoins non irradiés, le taux de l'anticorps tétanique correspond à 0,01 unité. Ce taux s'élève, chez les animaux qui ont été irradiés les 12e et 14e jours, à une valeur comprise entre 0,1 et 1 unité. L'irradiation entraîne ainsi une augmentation supérieure

à 900 %. De son côté, le taux de l'anticorps diphtérique s'élève à une valeur comprise entre 0,1 et 1 unité chez les animaux irradiés contre 0,1 chez le témoin. Il est à remarquer que cette valeur s'élève à 3 unités, quand la dose de rayons X est limitée à 35 r.

2. Dans une autre expérience, 25 cobayes reçoivent, le 1er jour, l'injection intramusculaire de 1 ml du mélange des anatoxines. Cinq animaux servent de témoins. Les autres subissent, sur l'un des membres antérieurs, l'administration de 100 r, les 12e, 13e ou 14e jours consécutifs. Le 15e jour, 1 ml d'anatoxines est à nouveau injecté. Le sérum est prélevé le 45e jour après la première injection. Le titrage des mélanges de ce sérum et des toxines correspondantes montre que le taux de l'anticorps tétanique est compris entre 0,1 et 1 unité chez les animaux irradiés (0,1 chez les témoins). Pour l'anticorps diphtérique, ce taux est compris entre 3 et 5 unités chez les animaux irradiés le 12e jour, tandis que le sérum des témoins ne contient que 0,1 unité. Par conséquent, les rayons X entraînent ici, une augmentation considérable, dont l'ordre de grandeur atteint 3 000 %.

En résumé, le titrage biologique des anticorps diphtérique et tétanique montre que les rayons X entraînent, pour le taux de ces anticorps, une augmentation considérable et aussi importante que celle qui a été signalée chez le lapin préparé par l'ovalbumine.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) J. LOISELEUR et Mlle M. PETIT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4411 et 260, 1965, p. 2956.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie physique.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 MARS 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats.

— à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes, par la mort de M. *Fernand Baldet*;

— pour chacun des trois postes d'astronomes titulaires vacant ou créés à l'Observatoire de Paris.

(Renvoi des deux questions à la division des sciences mathématiques et physiques.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Les grands Problèmes des sciences : *Prévisions, Calcul et Réalités* (Colloque organisé par JEAN-LOUIS DESTOUCHES, sous la présidence de M. LOUIS DE BROGLIE).

2° Documentation et Information : *Étude sur la construction des systèmes de classification*, par ZYGMUNT DOBROWOLSKI.

3° Traité de Physique théorique et de Physique mathématique : *Théorie quantique des champs* (tome II : *Champs en interaction-Formalismes fonctionnels*), par A. VISCONTI.

4° Commissariat à l'Énergie atomique. Rapport C. E. A. : n° R 2384 : *Purification par fusion sous vide élevé et solidification progressive d'uranium d'origine électrolytique*, par PIERRE POEYDOMENGE (Thèse, Paris).

5° Royal Society : *The Year Book*, 1965.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **ROGER BUVAT**, élu Membre de la Section de Botanique le 1[er] février 1965 en remplacement de M. *Raoul Combes*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le PRÉSIDENT donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 9 mars 1965, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur l'Abbé PAUL FOURNIER,
Correspondant pour la Section de Botanique, par M. **HENRI HUMBERT** (*).

L'Abbé **PAUL-VICTOR FOURNIER**, Correspondant de l'Académie des Sciences, né le 29 décembre 1877 à Damrémont (Haute-Marne), est décédé le 20 mai 1964 à Poinson-les-Grancey (Haute-Marne). Sa vie a été partagée entre les devoirs de sa charge, l'enseignement libre au début de sa carrière, et la science. D'une puissance de travail exceptionnelle, botaniste et historien, dont l'obligeance inlassable était appréciée par tous ceux qui l'ont connu, il a laissé une œuvre botanique qui l'a placé au premier rang des auteurs de Flores de France depuis plusieurs décennies.

De 1924 à 1928 il publia à Saint-Dizier la *Flore complète de la plaine française. Florule de poche des genres et espèces complexes et de leurs hybrides*, Ouvrage de 63 pages in-12 qui fut sa thèse de Doctorat d'Université ès sciences.

De 1934 à 1940 parurent : *Les quatre Flores de France, Corse comprise* (*générale, alpine, méditerranéenne, littorale*), totalisant 1093 pages in-12 de texte très condensé, dessins exécutés par lui-même (malheureusement trop réduits, en raison du format), imprimées sur papier bible pour en permettre l'emploi sur le terrain, dont le succès fut tel qu'elle dut être rééditée (chez P. Lechevalier) en 1946. Le principal mérite de cette publication est la mise à jour de la nomenclature taxinomique d'après les décisions des Congrès internationaux. A l'heure actuelle, c'est encore la Flore la plus précise à cet égard, et en même temps la plus pratique, dont disposent les botanistes pour l'ensemble des territoires français.

En 1948-1950 a paru : *Le Livre des Plantes médicinales et vénéneuses de la France*, en trois volumes in-8, soit 1 590 pages, comprenant 1 500 espèces, la plupart avec dessins de l'auteur.

En 1952, une *Flore illustrée des jardins et des parcs*, consacrée aux plantes cultivées à titre ornemental, venait compléter les précédents Ouvrages. Celui-ci comprend 1 284 genres, totalisant 6 754 espèces, avec 2 020 figures, en trois volumes de texte in-8, soit 1 428 pages, plus un Atlas de 181 planches (P. Lechevalier, éditeur).

(*) Séance du 1er février 1965.

Outre ses Ouvrages relatifs à la Flore de France, l'Abbé Fournier a publié en 1932 (également chez Lechevalier) : *Voyages et découvertes scientifiques des Missionnaires naturalistes français à travers le monde pendant cinq siècles* (xve à xixe siècles), thèse de Doctorat d'Université ès lettres; et, en 1935, un volume in-12 de 412 pages, 135 figures et 64 planches en couleurs sur *Les Cactées et les Plantes grasses*.

D'autre part, l'Abbé Fournier a publié de nombreuses Notes de Géographie botanique et phytosociologie, parues soit en librairie à Saint-Dizier, soit dans le Bulletin de la Société Botanique de France et dans les Archives de Botanique. Enfin il a dirigé, de 1932 à 1946, *Le Monde des Plantes* dont la publication, interrompue à la suite de la dernière guerre, a été reprise en 1960 par H. Gaussen avec la collaboration de P. Le Brun.

Il laisse inédits des travaux sur Pline l'ancien, sur la flore des auteurs anciens, sur les plantes de la Bible.

Cette énumération montre l'étendue et le succès de l'œuvre de ce botaniste, Docteur ès sciences et Docteur ès lettres, lauréat de l'Académie Française (prix Mélicocq en 1945) et de l'Académie des Sciences (prix Foulon en 1958).

A 16 h 45 m l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Président du **Centre National d'Études spatiales** sont désignés pour former la délégation française à la réunion du Comité international de Recherches spatiales (COSPAR), qui se tiendra à Buenos Aires du 10 au 21 mai 1965 : M. **Jean Coulomb**, Chef de la Délégation; MM. **François Barlier**, **Jacques-Émile Blamont**, **Georges Courtes**, **Pierre Cuer**, **Léopold Facy**, **Jean Kovalevski**, **Jacques Labeyrie**, **Eugène Lequeux**, **Pierre Morel**, **Paul Muller**, **Marcel Thue**, **Étienne Vassy**.

A la demande du Comité National sont adjoints à la délégation précédemment formée à la 11e Assemblée générale de la division d'Histoire des Sciences de l'**Union Internationale d'Histoire et Philosophie des Sciences** à Varsovie-Cracovie : MM. **Bertrand Gille** et **Joseph Schiller**.

La séance est levée à 16 h 50 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ARITHMÉTIQUE. — *Sur un problème de partition d'un nombre.* Note (*) de M. EUGÈNE EHRHART, présentée par René Garnier.

Rectification de ma Note parue sous ce titre ([1]).

Soit le système diophantien $\sum_{1}^{i=k} a_i X_i = 0$, $X_i \geqq 0$, où les a_i, tous positifs, sont premiers deux à deux. On sait que C_n, qui compte ses solutions, est la somme d'un polynome $P(n)$ et d'une fonction périodique. On désigne par $\| P(n) \|$ l'entier le plus voisin de $P(n)$.

Conjecture de Popoviciu : Si aucun a_i n'est égal à 1, C_n *ne peut être mis sous la forme* $C_n = \| P(n) \|$.

D'après les indications d'une machine électronique, j'avais considéré comme un exemple contraire l'équation

(1) $$2X_1 + 3X_2 + 5X_3 + \ldots + 53 X_{16} = n,$$

dont les coefficients sont 16 premiers consécutifs. Or l'étude d'un exemple plus simple m'a amené à découvrir que les résultats fournis pour (1) par la machine étaient erronés, et il a été constaté que l'erreur provenait d'une faute de programmation.

L'exemple reste instructif, car une programmation correcte montre que, pour cette équation à 16 inconnues, la formule $C_n \simeq \| P(n) \|$, qui débarrasse C_n de 187 termes trigonométriques, est exacte, quel que soit n, à au plus six unités près.

(*) Séance du 15 mars 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2746.

(11, *rue de Bruges, Strasbourg B.-Rh.*).

ALGÈBRE. — *Séries formelles algébriques.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Lafon**, présentée par M. René Garnier.

Les séries formelles algébriques satisfont au lemme de préparation de Weierstrass.

1. Soit K un corps. L'anneau $K[X_1, \ldots, X_n]_{(X_1, \ldots, X_n)}$ n'étant pas hensélien, il résulte de la proposition 1 de ([4]) que l'anneau

$$A = \bigcup_n K[X_1, \ldots, X_n]_{(X_1, \ldots, X_n)}$$

et les applications d_n, degré en X_n, et ω_n, ordre résiduel en X_n, ne peuvent satisfaire aux axiomes (1)-...-(13) de (4).

On sait que l'hensélisation de $K[X_1, \ldots, X_n]_{(X_1, \ldots, X_n)}$ est l'anneau $K[[X_1, \ldots, X_n]]_a$ des séries formelles algébriques [conséquence facile du théorème 4 de ([3])]. On se propose de montrer que l'anneau $\bigcup_n K[[X_1, \ldots, X_n]]_a$ et les applications d_n et ω_n comme ci-dessus satisfont aux axiomes, soit

Théorème. — *Soient $f(X_1, \ldots, X_n)$, $g(X_1, \ldots, X_n)$ deux séries formelles algébriques en les indéterminées $X_1, \ldots, X_n$ à coefficients dans K telles que l'ordre $\omega_n(f)$ de f en X_n soit fini et égal à s.*

Les séries formelles $q(X_1, \ldots, X_n)$ et $r(X_1, \ldots, X_n)$ telles que

$$g(X_1, \ldots, X_n) = q(X_1, \ldots, X_n) f(X_1, \ldots X_n) + r(X_1, \ldots, X_n),$$

avec $r = 0$ ou degré de r en X_n strictement inférieur à s sont aussi algébriques.

Il en résulte la possibilité de transposer à la catégorie des anneaux locaux quotients d'anneaux de séries formelles algébriques sur K un grand nombre de résultats valables pour les anneaux analytiques. On construit de manière naturelle si K est valué complet non discret une sous-catégorie de la catégorie des espaces analytiques : un espace analytique de cette sous-catégorie est obtenu par recollement de nappes analytiques de variétés algébriques de manière éventuellement non algébrique. On pourrait reprendre littéralement la démonstration [15.2 de ([1])] du théorème de cohérence d'Oka.

2. Démonstration du théorème (*début*). — Contrairement à ce qui se passe pour les séries convergentes, il est faux que toute série extraite d'une série algébrique soit encore algébrique. C'est ainsi que la série $1 + X^{1!} + X^{2!} + \ldots + X^{n!} + \ldots$ est transcendante alors qu'elle

est extraite de la série $1+X+\ldots+X^n+\ldots$. On a toutefois le résultat suivant :

PROPOSITION. — *Soit* $f(X, Y) = f(X_1, \ldots, X_n, Y)$ *une série formelle algébrique en les indéterminées* $X_1, \ldots, X_n$, Y *à coefficients dans* K, *écrite sous la forme*

$$f(X, Y) = f_0(X) + f_1(X)Y + \ldots + f_s(X)Y^s + \ldots.$$

Alors, les séries partielles

$$F_0(X, Y^s) = f_0(X) + f_s(X)Y^s + \ldots + f_{ns}(X)Y^{ns}\ldots,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$F_{s-1}(X, Y^s) = f_{s-1}(X) + f_{2s-1}(X)Y^s + \ldots + f_{(n+1)s-1}(X)Y^{ns} + \ldots$$

sont aussi algébriques.

Preuve :

1° *La caractéristique de* K *est* o *ou ne divise pas l'entier s.* — On peut alors supposer que K contient les racines $s^{\text{ièmes}}$ de l'unité $z_1 = 1, \ldots, z_s$. On peut alors écrire

$$f(X, z_jY) = F_0(X, Y^s) + (F_1(X, Y^s)Y)z_j + \ldots + (F_{s-1}(X, Y^s)Y^{s-1})z_j^{s-1} \qquad (j = 1, \ldots, s).$$

Il est évident que $f(X, z_jY)$ est algébrique. Il va donc de même des séries formelles $F_0(X, Y^s), \ldots, F_{s-1}(X, Y^s)Y^{s-1}$ qui s'obtiennent par résolution d'un système de Cramer et donc des séries $F_j(X, Y^s)$.

2° *La caractéristique p de* K *est non nulle et* $s = p$. — On s'appuie sur le résultat suivant :

Si $f(X, Y)$ *est algébrique, il en est de même de* $\partial f/\partial Y$,

obtenu par dérivation d'une équation de dépendance algébrique de plus petit degré possible, compte tenu du fait que $f(X, Y)$ est séparable sur K[X, Y].

On écrit alors

$$f(X, Y) = F_0(X, Y^p) + F_1(X, Y^p)Y + \ldots + F_{p-1}(X, Y^p)Y^{p-1},$$
$$\frac{\partial f}{\partial Y} = F_1(X, Y^p) + \ldots + (p-1)F_{p-1}(X, Y^p)Y^{p-2},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$\frac{\partial^{p-1} f}{\partial Y^{p-1}} = (p-1)!\,F_{p-1}(X, Y^p).$$

3° *Cas où s est divisible par la caractéristique p supposée non nulle.* — Si $s = pq$, il est clair que la série formelle obtenue en prenant dans $f(X, Y)$ les termes de s en s s'obtient en prenant les termes de q en q dans une série $F_j(X, Y^p)Y^j$ $(j = 0, \ldots, p-1)$. Le résultat provient alors de ce que, si $F(X, Y^p)$ est algébrique sur K[X, Y], F(X, U) l'est sur K[X, U].

Avant de démontrer le théorème, il nous faut indiquer un procédé qui généralise celui de la substitution d'une série formelle dans une autre.

Soit

$$g(X, Y) = g_0(X) + g_1(X)Y + \ldots + g_{n-1}(X)Y^{n-1} + Y^n$$

un polynome unitaire en Y à coefficients dans

$$K[[X]] = K[[X_1, \dots, X_n]] \quad \text{tel que} \quad g_0(0) = \dots = g_{n-1}(0) = 0.$$

Soient Ω une clôture algébrique du corps $K((X))$ et y une racine de $g(X, Y)$ dans Ω.

Si $\varphi(X, Y) \in K[[X, Y]]$, le lemme classique de préparation nous donne une égalité

$$\varphi(X, Y) = \psi(X, Y)\, g(X, Y) + \varphi_0(X) + \varphi_1(X)\, Y + \dots + \varphi_{n-1}(X)\, Y^{n-1}.$$

Nous poserons

$$\varphi(X, y) = \varphi_0(X) + \varphi_1(X)\, y + \dots + \varphi_{n-1}(X)\, y^{n-1}.$$

L'application $\varphi(X, Y) \to \varphi(X, y)$ de $K[[X, Y]]$ dans Ω est un homomorphisme de K-algèbres. Si $\varphi(X, Y)$ est un polynome en Y, $\varphi(X, y)$ a la signification usuelle. Si $f(X, Y)$ est associée à $g(X, Y)$, $f(X, y) = 0$.

3. Démonstration du théorème (*fin*). — Nous reprenons les notations du paragraphe 1. On peut supposer que $f(X)$ est irréductible : il est, en effet, facile de montrer que si deux séries $f(X)$ et $f_1(X)$ d'ordres finis en X_n satisfont aux conclusions du théorème, il en est de même de leur produit. Le polynome de Weierstrass $P(f)(X)$ de f est donc aussi irréductible.

1° *Le polynome de Weierstrass* $P(f)(X)$ *est séparable.* — Soient alors $y_1, \dots, y_s$ ses racines distinctes dans la clôture algébrique Ω de $K((X_1, \dots, X_{n-1}))$. Écrivons

$$r(X) = r_0(X_1, \dots, X_{n-1}) + \dots + r_{s-1}(X_1, \dots, X_{n-1})\, X_n^{s-1}.$$

On obtient les s équations

$$g(X_1, \dots, X_{n-1}, y_j) = r_0(X_1, \dots, X_{n-1}) + \dots + r_{s-1}(X_1, \dots, X_{n-1})\, y_j^{s-1} \qquad (j = 1, \dots, s)$$

qui permettent de résoudre en $r_0, \dots, r_{s-1}$.

Il suffit alors de vérifier les points suivants :

(1) y_j est algébrique sur $K[X_1, \dots, X_{n-1}]$: si

$$b_0(X) + b_1(X)\, f(X) + \dots + b_k(X)\, f(X)^k = 0, \qquad \text{où} \quad b_i(X) \in K[X],$$

on a $b_0(X_1, \dots, X_{n-1}, y_j) = 0$;

(2) $g(X_1, \dots, X_{n-1}, y_j)$ est algébrique sur $K[X_1, \dots, X_{n-1}]$: c'est évident par transitivité.

2° *Le polynome de Weierstrass n'est pas séparable.* — Ce polynome est alors un polynome irréductible en $Y = X_n^{p^q}$. On écrit alors la série formelle $g(X_1, \dots, X_n)$ sous la forme

$$G_0(X_1, \dots, X_n^{p^q}) + G_1(X_1, \dots, X_n^{p^q})\, X_n + \dots + G_{p^q-1}(X_1, \dots, X_n^{p^q})\, X_n^{p^q-1}.$$

Il résulte alors de la proposition que les séries formelles $G_i(X, \dots, Y)$ sont algébriques sur $K[X_1, \dots, Y]$.

Soit $p^q m$ avec $(m, p) = 1$, le degré en X_n de $P(f)$. Le polynome correspondant en $Y = X_n^{p^q}$ est de degré m et admet m racines distinctes $y_1, \ldots, y_m$ dans Ω.

On pourra écrire

$$G_i(X_1, \ldots, Y) = Q_i(X_1, \ldots, Y)(Y - y_1)\ldots(Y - y_m) + G_{i0}(X_1, \ldots, X_{n-1}) + \ldots + G_{im-1}(X_1, \ldots, X_{n-1})Y^{m-1}$$

et il résulte de l'étude du premier cas que les séries $G_{ij}(X_1, \ldots, X_{n-1})$ sont algébriques. On obtient ainsi

$$G_i(X_1, \ldots, X_n^{p^q}) = Q'_i(X_1, \ldots, X_n^{p^q}) f(X_1, \ldots, X_n) + G_{i0}(X_1, \ldots, X_{n-1}) + \ldots + G_{im-1}(X_1, \ldots, X_{n-1}) X_n^{p^q(m-1)},$$

où $Q'_i(X_1, \ldots, X_n^{p^q})$ est évidemment algébrique comme les autres séries apparaissant dans cette égalité.

Revenant à $g(X_1, \ldots, X_n)$, on voit que

$$g(X_1, \ldots, X_n) = q(X_1, \ldots X_n) f(X_1, \ldots, X_n) + g_0(X_1, \ldots, X_{n-1}) + \ldots + g_{s-1}(X_1, \ldots, X_{n-1}) X_n^{s-1},$$

où $s = p^q m - 1$ et où $q, g_0, \ldots, g_{s-1}$ se calculent à partir des séries Q'_i, G_{ij} par des formules faciles à écrire. On en déduit l'algébricité de ces séries.

Remarque. — Il nous paraît vraisemblable que dans la catégorie des anneaux locaux quotients d'anneaux de séries formelles algébriques sur le corps K, la quasi-finitude équivaille à la finitude ([2]). Nous ne savons actuellement montrer que le résultat suivant : Un homomorphisme quasi-fini θ de $k[[X_1, \ldots, X_n]]_a$ dans l'anneau de valuation discrète $k[[Y]]_a$ est nécessairement fini.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) S. S. ABHYANKAR, *Local Analytic Geometry*, Academic Press, 1964.

(2) *Séminaire H. Cartan*, 1960-1961, fasc. 2, Exposé 18.

(3) J. P. LAFON, *Bull. Soc. math. Fr.*, 1963, p. 77-107.

(4) J. P. LAFON, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2660.

(7, *rue de l'Imprimerie, Montpellier, Hérault.*)

ALGÈBRE. — *Sur l'équation $a^M = b^N c^P d^Q$ dans un monoïde libre.* Note (*) de M. ANDRÉ LENTIN, présentée par M. Henri Villat.

Pour une telle équation, appelons *uniradicale* une solution dans laquelle le mot a et l'un au moins des mots b, c et d ont une racine [1] commune. On démontre que lorsque les entiers naturels M, N, P, Q sont « assez grands » (en particulier pour M, N, P, Q $\geqq 3$) l'équation n'admet que des solutions uniradicales. Ce résultat s'apparente à des théorèmes obtenus pour les groupes ou monoïdes libres [(2) et (3)].

NOTATIONS. — Les minuscules latines a, b, c,... désignent les mots d'un monoïde libre sur un alphabet d'au moins deux lettres; les lettres grecques respectivement apparentées α, β, γ,... désignent les degrés (longueurs) de ces mots; les lettres capitales M, N, P,... des entiers rationnels positifs ou nuls; e le mot vide.

RÉSULTATS UTILISÉS. — Nous utilisons les lemmes suivants dont la démonstration (simple) est donnée dans [4].

LEMME 1. — *La relation $ab = ba$ entraîne $a = u^K$ et $b = u^L$.*

LEMME 2. — *S'il existe deux puissances a^M et b^N des mots a et b ayant en commun un facteur gauche (droit) de degré $\alpha + \beta$, alors a et b sont deux puissances d'un même mot (ont une racine commune).*

Remarque 1. — La relation $b^N c^P d^Q = a^M$ entraîne l'existence d'un mot a_1 tel que $c^P d^Q b^N = a_1^M$.

ÉQUATION $a^M = b^N c^P$, $b \neq e$, $c \neq e$. — Résolution aisée si l'un des exposants est 0 ou 1. Supposons donc M, N, P $\geqq 2$.

PROPOSITION 1. — *L'équation $a^M = b^N c^P$ n'admet que des solutions uniradicales du type $a = u^J$, $b = u^K$, $c = u^L$.*

Démonstration. — La condition

$$(1) \qquad 2 + (N-1)^{-1} + (P-1)^{-1} - M \leqq 0$$

entraîne la condition

$$(2) \qquad [(N-1)\beta \geqq \alpha \vee (P-1)\gamma \geqq \alpha],$$

donc l'applicabilité du lemme 2 et la proposition dans ce cas. (1) ne laisse échapper que des équations à petits exposants qu'on traite directement.

ÉQUATION $a^M = b^N c^P d^Q$, $b \neq e$, $c \neq e$, $d \neq e$. — On est encore conduit à supposer M, N, P, Q $\geqq 2$.

LEMME 3. — *Le lemme 2 s'applique au mot a^M et à l'un des autres à la condition suffisante* (3) :

$$(3) \qquad 3 + (N-1)^{-1} + (P-1)^{-1} + (Q-1)^{-1} - M \leqq 0.$$

Démonstration. — Résulte de la remarque 1 et de ce que (3) implique :

$$(4) \qquad [(N-1)\beta \geqq \alpha \vee (P-1)\gamma \geqq \alpha \vee (Q-1)\delta \geqq \alpha].$$

Il reste à étudier le cas où est vérifiée la condition (5) :

$$(5) \qquad [(N-1)\beta < \alpha \;\&\; (P-1)\gamma < \alpha \;\&\; (Q-1)\delta < \alpha].$$

LEMME 4. — *Le lemme 2 s'applique au couple* (b^N, d^Q) *à la condition suffisante*

(6) $$[(5) \,\&\, N\beta, Q\delta \geqq \alpha \,\&\, N, Q \geqq 3].$$

Démonstration. — On a alors $a = b^{N-1} b'$, $b = b' b''$, $a = d'' d^{Q-1}$, $d = d' d''$. La non-applicabilité entraînerait $(N-2)(Q-2) < 1$.

LEMME 5. — Le lemme 2 s'applique à un couple de mots b^N, c^P, d^Q à la condition suffisante (7) :

(7) $$[(5) \,\&\, N, P, Q \geqq 3 \,\&\, [N\beta, P\gamma \geqq \alpha \vee P\gamma, Q\delta \geqq \alpha \vee Q\delta, N\beta \geqq \alpha]].$$

Démonstration. — Résulte du lemme 4 et de la remarque 1.

LEMME 6. — *Le lemme 2 s'applique à l'un des couples* (b^N, d^Q), (c^P, d^Q) *à la condition suffisante* (8) :

(8) $$[(5) \,\&\, N\beta, P\gamma < \alpha \,\&\, Q\delta \geqq \delta \,\&\, M \geqq B(Q; N, P)],$$

avec

$$B(Q; N, P) = (Q-1)^{-1}[N(N-1)^{-1} + P(P-1)^{-1} + Q].$$

Démonstration. — $[(N-1)\beta < \delta \,\&\, (P-1)\gamma < \delta]$ contredit l'hypothèse.

LEMME 7. — *Le lemme 2 s'applique à un couple des mots* b^N, c^P, d^Q *à la condition suffisante qu'un seul de ces mots soit de degré supérieur (ou égal) à* α *et que* M *soit supérieur à max* $[B(N; P, Q), B(P; Q, N), B(Q; N, P)]$.

Démonstration. — Résulte du lemme 6.

LEMME 8. — *Le lemme 2 s'applique à un couple des mots* b^N, c^P, d^Q *à la condition suffisante*

(9) $$[(5) \,\&\, M, N, P, Q \geqq 3].$$

Démonstration :

$$M \geqq 3 \Rightarrow [N\beta \geqq \alpha \vee P\gamma \geqq \alpha \vee Q\delta \geqq \alpha].$$

D'autre part, $(9) \Rightarrow \max B \geqq B(3; 3, 3)$; or $B(3; 3, 3) = 3$. Enfin (9) étant remplie un, et un seul, des lemmes (5) ou (7) s'applique nécessairement.

PROPOSITION 2. — *Pour* $M, N, P, Q \geqq 3$, *l'équation* $a^M = b^N c^P d^Q$ *n'admet que des solutions uniradicales.*

Démonstration. — I. *Le lemme 2 s'applique à* a^M *et un autre mot, soit* b^N (Rem. 1). Alors $a = u^K$, $b = u^L$ et

(10) $$u^{KM-LN} = c^P d^Q.$$

Si $KM - LN \neq 1$, (10) n'admet que des solutions uniradicales *de type* 1 : *a, b, c, d* ont une racine commune. Si, et seulement si, p.g.c.d. $(M, N) = 1$ il existe une infinité de couples (K, L) tels que $KM - LN = 1$. L'équation admet en plus des solutions uniradicales de *type* 2 : *c* arbitraire, *d* arbitraire, $b = (c^P d^Q)^L$, $a = (c^P d^Q)^K$.

Ces résultats étendus par substitutions circulaires, on a *toutes* les solutions.

II. *Le lemme 2 ne s'applique à aucun couple où figure* a^M. Alors (5) est réalisée et le lemme 2 s'applique en vertu du lemme 8. Supposons qu'il

s'applique à (b^N, d^Q), avec $Q\delta > \alpha$ (Rem. 1). On aura $b = u^K$, $d''d' = u^L$. On est conduit à poser $u = vw$, avec $d'' = (vw)^{L''}v$ et analogues. On trouve que d' et d'' sont deux facteurs droits de a, il en résulte par le lemme 1 que $v = z^A$ et $w = z^B$. La proposition en résulte avec des solutions de type 1.

Remarque 2. — Pour M, N, P, Q assez petits, il apparaît des solutions non uniradicales. D'autre part, (3) permet de conclure dans des cas qui échappent à Prop. 2. En particulier, $M \geq 6$ est universellement suffisante.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) Nous disons que v est racine $M^{\text{ième}}$ de u pour exprimer que $v^M = u$.

(2) R. C. Lyndon, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 96, n° 3, 1960, p. 518-533.

(3) K. I. Appel et F. M. Djorup, *Notices Amer. Math. Soc.*, 10, 1963, p. 63 T-287.

(4) R. C. Lyndon et M. P. Schützenberger, *Michigan Math. Jour.*, 9, 1962, p. 289-298.

(*Institut Blaise Pascal, C.N.R.S.*, 23, *rue du Maroc, Paris*, 19e).

ALGÈBRE. — *L'algèbre différentielle associée à une algèbre commutative.* Note (*) de M. **Rudolphe Bkouche**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On associe à une algèbre commutative A, une algèbre graduée différentielle $\mathcal{F}_K(A)$, à partir du module des différentielles de Cartier [( ), (¹)], et l'on détermine toutes les dérivations de $\mathcal{F}_K(A)$, par une méthode analogue à (¹). Lorsque A est l'algèbre des fonctions C^∞ d'une variété C^∞, $\mathcal{F}_K(A)$ n'est autre que l'algèbre différentielle extérieure.

1. Soit A un anneau commutatif avec 1, nous dirons qu'un A-module M est *linéairement séparé* si l'application canonique $j : M \to M^{**}$ est injective.

Soit M un A-module, le A-module $\mathfrak{R}_A M = M/\mathrm{Ker}\, j$ est linéairement séparé et a même dual que M. Il est immédiat que $\mathfrak{R}_A$ définit un foncteur de la catégorie des A-modules dans la sous-catégorie pleine des A-modules linéairement séparés, et ce foncteur est exact à droite.

Soient M et N deux A-modules, on a le diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccc} M \otimes_A N & \longrightarrow & \mathfrak{R}_A (M \otimes_A N) \\ \downarrow & & \downarrow \pi \\ \mathfrak{R}_A M \otimes_A \mathfrak{R}_A N & \longrightarrow & \mathfrak{R}_A (\mathfrak{R}_A M \otimes_A \mathfrak{R}_A N) \end{array}$$

alors π est unisomorphisme.

On en déduit aisément que si E est une A-algèbre, $\mathfrak{R}_A E$ est une A-algèbre quotient.

En particulier, soit M un A-module, on définit les algèbres graduées

$$\overline{\otimes} M = \mathfrak{R}_A (\otimes M), \quad \overline{S} M = \mathfrak{R}_A (SM), \quad \overline{\Lambda} M = \mathfrak{R}_A (\Lambda M).$$

2. Soient K un anneau commutatif avec 1, A une K-algèbre commutative avec 1, on appelle *algèbre différentielle extérieure* de A, l'algèbre $\mathcal{F}_K(A) = \overline{\Lambda} \Omega^1_{A/K}$ où $\Omega^1_{A/K}$ est le A-module des différentielles [(³), (⁴)].

On a évidemment $\mathcal{F}^0_K(A) = A$; $\mathcal{F}^1_K(A) = \mathfrak{R}_A \Omega^1_{A/K}$; et $\mathcal{F}^1_K(A)$ possède la propriété universelle suivante :

Pour toute K-*dérivation* D *de* A *dans un* A-*module linéairement séparé* M, *il existe une application* A-*linéaire unique* $h : \mathcal{F}'_K(A) \to M$ *telle que* $D = h \circ d$; $d : A \to \mathcal{F}'_K(A)$ *étant la dérivation canonique.*

Nous poserons

$$\mathcal{N}^r_K(A) = \mathrm{Hom}_A(\mathcal{F}^1_K(A), \mathcal{F}^r_K(A)), \qquad \mathcal{N}_K(A) = \bigotimes_r \mathcal{N}^r_K(A),$$

en particulier $\mathcal{N}^0_K(A) \simeq T_K(A)$: A-module des K-dérivations de A dans A.

3. Une K-dérivation de degré r de $\mathcal{F}_K(A)$ est une application K-linéaire de degré r de $\mathcal{F}_K(A)$ dans $\mathcal{F}_K(A)$ telle que

$$D(\omega \wedge \varphi) = D\omega \wedge \varphi + (-1)^{rs} \omega \wedge D\varphi$$

lorsque $\omega \in \mathcal{F}^s_K(A)$.

Il est clair que D est défini par sa restriction à $A \oplus \mathcal{F}^1_K(A)$.

L'application canonique $d : A \rightarrow \mathcal{F}^1_K(A)$ se prolonge en une dérivation unique de degré $+1$, telle que $d^2 = 0$; on définit ainsi sur $\mathcal{F}_K(A)$ une structure d'algèbre graduée différentielle.

On note $\mathcal{D}^r_K(A)$ le A-module des dérivations de degré r, et $\mathcal{D}_K(A) = \bigoplus_r \mathcal{D}^r_K(A)$; alors $\mathcal{D}_K(A)$ est un $\mathcal{F}_K(A)$-module gradué et une K-algèbre de Lie graduée ([2]) pour le crochet

$$[D, D'] = D \circ D' - (-1)^{rr'} D' \circ D.$$

4. Nous dirons qu'une K-dérivation D est *algébrique* si elle est A-linéaire (c'est-à-dire nulle sur A).

On définit de façon évidente les A-modules $\mathcal{D}^r_{K,A}(A)$, et le $\mathcal{F}_K(A)$-module gradué $\mathcal{D}_{K,A}(A) = \bigoplus_r \mathcal{D}^r_{K,A}(A)$; $\mathcal{D}_{K,A}(A)$ est évidemment une sous-algèbre de Lie graduée de $\mathcal{D}_K(A)$.

Une dérivation algébrique étant nulle sur A, est définie par sa restriction à $\mathcal{F}^1_K(A)$; on a alors

Théorème 1. — *Il existe un* A-*isomorphisme canonique*

$$\mathcal{N}_K(A) \rightarrow \mathcal{D}_{K,A}(A),$$

homogène de degré -1 *tel que pour tout* $u \in \mathcal{N}^r_K(A)$ $i(u)$ *soit la dérivation définie par* u.

Soient $u \in \mathcal{N}^r_K(A)$, $v \in \mathcal{N}^s_K(A)$, alors $i(u) \circ i(v) \mid \mathcal{F}^1_K(A) \in \mathcal{N}^{r+s-1}_K(A)$, on pose

$$u \cdot v = i(u) \circ i(v) \mid \mathcal{F}^1_K(A).$$

On définit ainsi sur $\mathcal{N}_K(A)$ une structure d'algèbre (non associative), compatible avec la graduation : *première loi de composition de Frölicher-Nijenhuis* ([1]).

5. Nous dirons qu'une K-dérivation de degré r est pure si $[D, d] = 0$.

On définit de façon évidente les K-modules $\mathcal{D}^r_{K,d}(A)$ et $\mathcal{D}_{K,d}(A) = \bigoplus_r \mathcal{D}^r_{K,d}(A)$; $\mathcal{D}_{K,d}(A)$ est évidemment une sous-algèbre de Lie graduée de $\mathcal{D}_K(A)$.

Notons que d est une dérivation pure.

Une dérivation pure est complètement définie par sa restriction à A; on démontre alors

Théorème 2. — *Il existe un* K-*isomorphisme* $\delta : \mathcal{N}_K(A) \rightarrow \mathcal{D}_{K,d}(A)$ *homogène de degré* 0, *tel que*

$$\delta(u) = [i(u), d].$$

On définit alors sur $\mathcal{N}_K(A)$ une structure d'algèbre de Lie graduée : *seconde loi de composition de Frölicher-Nijenhuis.*

Le A-module $\mathcal{N}_K(A)$ muni des deux lois de composition sera appelé *l'algèbre de Frölicher-Nijenhuis.* $\mathcal{N}^0_K(A)$ *est une sous*-algèbre de Lie de $\mathcal{N}_K(A)$, canoniquement isomorphe à l'algèbre de Lie $T_K(A)$.

6. Théorème 3 (Frölicher-Nijenhuis) [1] :

$$\forall r, \quad \mathcal{D}_K^r(A) = \mathcal{D}_{K,A}^r(A) \oplus \mathcal{D}_{K,d}^r(A),$$
$$\mathcal{D}_K(A) = \mathcal{D}_{K,A}(A) \oplus \mathcal{D}_{K,d}(A).$$

7. Soit V_n une variété différentiable de classe C^∞, A l'algèbre des fonctions C^∞; on note $\mathfrak{T}^\star(V)$ le A-module des formes de Pfaff sur V_n, $\Lambda^\star(V)$ l'algèbre différentielle extérieure de V_n, alors

Théorème 4. — $\mathcal{F}_R(A) = \Lambda^\star(V)$.

Il suffit de montrer que $\mathcal{F}_R^1(A) = \mathfrak{T}^\star(V)$; on a le diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccc} A & \longrightarrow & \mathfrak{T}^\star(V) \\ & \searrow & \nearrow_h \\ & \mathcal{F}_R^1(A) & \end{array}$$

Il est clair que h est surjectif. Pour montrer que h est injectif on remarque que $\mathcal{F}_R^1(A)$ et $\mathfrak{T}^\star(V)$ ont même dual.

8. Les notations étant celles du paragraphe 2, on a des applications A-linéaires canoniques

$$\mathcal{F}_K^r(A) \to (\Lambda^r T_K(A))^\star; \qquad \mathcal{N}_K^r(A) \to \mathrm{Hom}_A(\Lambda^r T_K A, T_K A).$$

Lorsque $A = C^\infty(V_n)$, les applications ci-dessus sont des isomorphismes et l'on obtient les résultats de Frölicher-Nijenhuis [1].

(*) Séance du 15 mars 1965.

[1] A. Frölicher et A. Nijenhuis, *Proc. Kon. Ned. Wet.*, Amsterdam, 59, 1956, p. 338-359.

[2] A. Frölicher et A. Nijenhuis, *Proc. Kon. Ned. Wet.*, Amsterdam, 59, 1956, p. 540-564.

[3] A. Grothendieck, *Éléments de géométrie algébrique*, chap IV., § 20, 1964.

[4] Y. Nakai, *J. Math. Soc. Japan*, 13, 1961, p. 63-84.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

THÉORIE DES MATRICES. — *Matrices limites d'une matrice triangulaire et leur application aux théorèmes merceriens.* Note (*) de M. **Shimshon Zimering**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Extension d'un théorème mercerien de E. R Love et R. T. Leslie, sans exiger une condition tauberienne (théorème 2).
La démonstration du théorème 2 repose sur certaines relations entre une matrice triangulaire et ses matrices limites (lemme 1, théorèmes 1 et 3).

1. On utilise les définitions de la Note précédente et

$$\|A\| = \|a_{n,k}\| = \limsup_{n=\infty} \sum_{k=0}^{n} |a_{n,k}|,$$

$$|A| = \limsup_{n=\infty} \left| \sum_{k=0}^{n} a_{n,k} \right|.$$

On dira qu'une matrice triangulaire A est O-*permanente*, si

$$s_n = O(1) \Rightarrow \sum_{k=0}^{n} a_{n,k} s_k = O(1) \qquad (n \to \infty),$$

qu'elle *conserve la convergence* si

$$(1) \qquad s_n \to \zeta \Rightarrow \sum_{k=0}^{n} a_{n,k} s_k \to \zeta' \qquad (n \to \infty)$$

(ζ et ζ' finis), et qu'elle est *permanente* si (1) a lieu avec $\zeta' = a\zeta$ ($a = \text{Cte} \neq 0$). On dira qu'elle possède sa *matrice limite verticale* respectivement *diagonale* si

$$\lim_{n=\infty} a_{n,k} = v_k \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots);$$

respectivement si

$$\lim_{n=\infty} a_{n,n-k} = d_k \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots).$$

On notera ces matrices limites par

$$V = \{v_k\} \quad \text{et } D = \{d_{n-k}\} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots; 0 \leqq k \leqq n).$$

La matrice inverse à A sera notée par $A^{-1} = \{a_{n,k}^{-1}\}$.

Lemme 1. — *Soit* A *une matrice* O-*permanente, qui possède sa matrice limite diagonale* D *et verticale* V. *Alors,*

$$\|C - V - D\| = \|C\| - \|V\| - \|D\|.$$

Le lemme 1 découle du fait que

$$|c_{n,k} - v_k - d_{n-k}| \leqq (|c_{n,k}| - |v_k| - |d_{n-k}|) + 2(|v_k| + |d_{n-k}|), \quad \forall n \text{ et } k,$$

et que $\forall \varepsilon > 0\ \exists k'$ et n' :

$$\sum_{k=k'}^{\infty} |v_k| < \varepsilon \quad \text{et} \quad \sum_{k=k'}^{\infty} |d_k| < \varepsilon,$$

$$|c_{n,k} - v_k| < \varepsilon \quad \text{et} \quad |c_{n,k} - d_{n-k}| < \varepsilon, \quad \forall n > n' \quad \text{et} \quad 0 \leq k \leq k'.$$

Théorème 1. — *Pour qu'une matrice* A *réversible et* O*-permanente, qui possède une matrice limite verticale* V, *soit* O*-mercerienne, il faut et il suffit que la matrice* A-V *le soit.*

Dans le cas d'une matrice A qui conserve la convergence, la matrice A-V est permanente et la conclusion O-mercerienne est remplacée par mercerienne, en vertu d'un théorème de S. Mazur ([1]).

Pour démontrer le théorème 1, on pose

$$t_n = \sum_{k=0}^{n} a_{n,k} s_k \quad \text{et} \quad \rho_n = \sum_{k=0}^{n} (a_{n,k} - v_k)\, s_k \quad (n = 0, 1, \ldots).$$

$$[[A^{-1}]] = \sup_{n=0,1,\ldots} \sum_{k=0}^{n} |a^{-1}_{n,k}|;$$

et l'on suppose, par l'absurde, qu'il existe une suite $\{s_n\}$ telle que

$$(2) \qquad \rho_n = O(1) \quad \text{et} \quad t_n \neq O(1) \quad (n \to \infty).$$

Alors

$$\forall \varepsilon > 0\ \exists n' : \quad \sum_{n'+1}^{\infty} |v_k| < \varepsilon$$

et l'on a pour une infinité de valeurs de m,

$$|t_m| = \max_{0 \leq n \leq m} |t_n| \quad \text{et} \quad \max_{0 \leq n \leq n'} |t_n| < \varepsilon\, |t_m|,$$

ce qui donne, en remplaçant $\{s_k\}$ par $\left\{\sum_{\nu=0}^{k} a^{-1}_{k,\nu} t_\nu\right\}$,

$$|t_m - \rho_m| = \sum_{k=0}^{m} |v_k s_k| < \varepsilon\,(\|V\| + 1)\,[[A^{-1}]]\,|t_m|,$$

et qui contredit (2).

2. On établit l'extension suivante d'un théorème de S. Zimering [([2]), th. 1] :

Théorème 2. — *Soit* A *une matrice qui conserve la convergence et qui possède sa matrice limite verticale* V *et diagonale* D. *Si*

$$(3) \qquad \sum_{0}^{\infty} d_k Z^k \neq 0, \quad \forall\, |Z| \leq 1,$$

et si

$$\|A\| < \|V\| + \|D\| + |D| \quad \text{et} \quad \|a_{n,k+1} - a_{n,k}\| = \|v_{k+1} - v_k\| + \|d_{k+1} - d_k\|,$$

alors, la matrice A *est mercerienne.*

En effet, en vertu du lemme 1, la matrice

$$\{c_{n,k}\} = \mathrm{C} \overset{\text{déf}}{=} \mathrm{A} - \mathrm{V} - \mathrm{D}$$

jouit des propriétés

$$\|\mathrm{C}\| < |\mathrm{D}| \quad \text{et} \quad \|c_{n,k+1} - c_{n,k}\| = 0;$$

et la conclusion découle du théorème 1 et du théorème mentionné de Zimering.

Le théorème 2 généralise, en outre, deux théorèmes de E. R. Love et R. T. Leslie [(3), (4)] *et ceci sans exiger la condition tauberienne*

$$\sum_{0}^{\infty} |d_k s_k| < \infty.$$

Remarquons enfin la nécessité de la condition (3) dans le théorème 2. En effet.

THÉORÈME 3. — *Soit* A *une matrice triangulaire, réversible et qui possède sa matrice diagonale* D. *Si la matrice* A *est* O-*mercerienne, alors la matrice* D *l'est également.*

La démonstration du théorème 3 est basée sur le fait que $\mathrm{L}^{\mathrm{D}}(\mathrm{A}^{-1}) = (\mathrm{L}^{\mathrm{D}}(\mathrm{A}))^{-1}$, où $\mathrm{L}^{\mathrm{D}}(\mathrm{A})$ désigne la matrice limite diagonale de A.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) S. MAZUR, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 32-34.
(2) S. ZIMERING, *Publ. Inst. Math. Belgrade*, 1, 1961, p. 83-91.
(3) E. R. LOVE, *J. Lond. Math. Soc.*, 27, 1952, p. 413-428.
(4) E. R. LOVE et R. T. LESLIE, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 3, 1952, p. 448-457.

(*Institut Battelle*, 7, *route de Drize, Genève, Suisse.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Extensions de foncteurs ordonnés.* Note (*) de M. **Gérard Joubert**, présenté par M. Henri Villat.

Généralités sur les catégories ordonnées quotients. Application à l'extension des foncteurs ordonnés. Cas particuliers.

Soit $s = (C^\cdot, <)$ une catégorie ordonnée [1] et ρ une relation d'équivalence sur $C^\cdot$ telle que $C^\cdot/\rho$ soit une catégorie quotient strict de $C^\cdot$ [*voir* [2]]; soit $\prec$ la relation suivante sur $C^\cdot/\rho$:

$x \prec y$, x, $y \in C^\cdot/\rho$, si et seulement si il existe $f \in x$, $g \in y$, tels que $f < g$.

Définition 1. — On dira que ρ est compatible à droite (resp. à gauche) sur $C^\cdot, <)$ si les conditions suivantes sont satisfaites :

(Q_1) Si $x \prec y$, x, $y \in C^\cdot/\rho$, et si $g \in y$, il existe $f \in x$ tel que $f < g$;

(Q_2) Si e, e', $e'' \in C^\cdot_0$ sont tels que $e < e'' < e'$ et $e' \sim e \bmod \rho$, alors $e \sim e'' \bmod \rho$;

(Q_3) Si f, $g \in C$ sont tels que $f < g$, $\alpha(f) \sim \alpha(g) \bmod \rho$ et $\beta(f) \sim \beta(g) \bmod \rho$, alors $f \sim g \bmod \rho$;

(Q_4) Soient f, $f' \in C$. tels que $f' < f$, si $e'' \in C^\cdot_0$ est tel que $e'' < \alpha(f)$, $e'' \sim \alpha(f') \bmod \rho$ [resp. $e'' < \beta(f)$, $e'' \sim \beta(f') \bmod \rho$], alors il existe $f'' \in C^\cdot$ tel que $f'' < f$, $f'' \sim f' \bmod \rho$ et $\alpha(f'') = e''$ [resp. $\beta(f'') = e''$].

Théorème 1. — *Si ρ est compatible à droite* ou *à gauche sur* $(C^\cdot, <)$, *la relation $\prec$ est une relation d'ordre sur $C^\cdot/\rho$; $s/\rho = (C^\cdot/\rho, \prec)$ est une catégorie ordonnée et* $\bar{\rho} = (s/\rho, \tilde{\rho}, s) \in \Omega''$ [voir [1]]; $\tilde{\rho}$ = *application canonique de* C *sur* C/ρ.

Corollaire. — *Si ρ est compatible à droite* et *à gauche et si* $(C^\cdot, <)$ *est régulière* [voir [1]], *alors* $(C^\cdot/\rho, \prec)$ *est régulière.*

Proposition 1. — *Supposons les hypothèses du théorème* 1 *réalisées; si* $(C^\cdot, <)$ *est, en outre, sous-préinductive* [voir [5]] *et si la condition* (PS) *suivante est réalisée :* (PS) *si e, e', $e'' \in C^\cdot_0$ sont tels que $e' < e$, $e'' < e$ et* $e' \sim e'' \bmod \rho$, *alors* $e' \cap e'' \sim e' \bmod \rho$, *alors* $(C^\cdot/\rho, \prec)$ *est une catégorie sous-préinductive et* $\bar{\rho} \in \mathcal{F}''^{ps}$ [voir [5]].

Proposition 2. — *Supposons les hypothèses du théorème* 1 *réalisées; si* $(C^\cdot, <)$ *est en outre sous-inductive* (*resp. inductive*) [voir [7]] *et si la condition* (SI) [*resp.* (I)] *suivante est vérifiée :*

(SI) *Soient* e_i, e'_i, $e \in C^\cdot_0$ $(i \in I)$ *tels que* $e_i < e$, $e'_i < e$, $e_i \sim e'_i \bmod \rho (\forall i \in I)$; *alors*

$$\overset{e}{\bigcup} e_i \sim \overset{e}{\bigcup} e'_i \bmod \rho \ (\forall i \in I).$$

(I) *Soient* f_i, f'_i, g, $g' \in C^\cdot$ $(i \in I)$ *tels que* $f_i < g$, $f'_i < g'$ *et* $f_i \sim f'_i \bmod \rho (\forall i \in I)$; *alors*

$$\bigcup f_i \sim \bigcup f'_i \bmod \rho \quad (\forall i \in I);$$

alors $(C^\cdot/\rho, \prec)$ *est une catégorie sous-inductive* (*resp. inductive*).

Nous utiliserons dorénavant les notations de [(1), p. 20] : Soient $\overline{p} = (K^{\bullet}, p, H^{\bullet})$ un foncteur fidèle dont la restriction à $H^{\bullet}_{\gamma}$ est bien fidèle; F une classe $\overline{p}$-admissible dans $K^{\bullet}$, $X(F, \overline{p}) = (F, \overline{H}^{\bullet}, (K^{\bullet}, \tilde{p}, \tilde{H}^{\bullet}))$ l'extension canonique de $(F, \overline{p})$ et γ l'équivalence canonique de $\tilde{H}^{\bullet}$ sur $H^{\bullet}$.

Si $\boxminus(F, \overline{p})$ est la classe des couples (Q, h), où $h \in H$ et $Q = (k, f', f, p(h))$ est un quatuor avec $k \in K^{\bullet}$, $f', f \in F$ et si $\mathfrak{T}$ est le sous-groupoïde de $\boxminus(F, \overline{p})$ formé des éléments (Q, h) tels que $h \in H$ et $k \in K^{\bullet}_0$, alors $\tilde{H}^{\bullet} = \boxminus(F, \overline{p})/\rho$, où ρ est la relation d'équivalence associée à $\mathfrak{T}$ [*voir* (3)].

Supposons maintenant que $H^{\bullet}$ et $K^{\bullet}$ soient des catégories ordonnées [*voir* (1)] et que $\overline{p}$ soit un foncteur ordonné; soit $<$ la relation suivante sur $\boxminus(F, \overline{p})$:

$$(Q_1, h_1) < (Q_2, h_2), \qquad \text{où} \quad Q_i = (k_i, f'_i \cdot f_i, p(h_i)) \qquad (i = 1, 2)$$

si et seulement si $h_1 < h_2$, $k_1 < k_2$, $f'_1 < f'_2$, $f_1 < f_2$.

Proposition 3. — *La relation $<$ est une relation d'ordre et $\boxminus(F, \overline{p})$ est une catégorie ordonnée.*

Définition 2. — On dira qu'une sous-classe F $\overline{p}$-admissible de $K^{\bullet}$ est $\overline{p}$-ordonnée admissible à droite, en abrégé p. o. a., si les deux propriétés suivantes sont vérifiées :

[$\mathcal{F}_{II}$] Soient $f, f', f'' \in F$, $g \in H^{\bullet}_{\gamma}$ et $e'' \in H^{\bullet}_0$ tels que

$$p(e'') = \alpha(f''); \qquad f' = f \cdot p(g), \qquad f' < f'' < f; \qquad \alpha(g) < e'' < \beta(g);$$

alors il existe $g' \in H^{\bullet}_{\gamma}$ tel que

$$\alpha(g') = e'', \qquad \beta(g') = \beta(g) \qquad \text{et} \qquad f'' = f \cdot p(g').$$

[$\mathcal{F}''_{IV}$] Soient $(Q_i, h_i) \in \boxminus(F, \overline{p})$, $i = 1, 2$, tels que $(Q_1, h_1) < (Q_2, h_2)$; si $g \in H^{\bullet}_{\gamma}$ est tel que $\beta(g) = \alpha(h_1)$, $f_1 \cdot p(g) < f_2$, alors il existe $g' \in H^{\bullet}_{\gamma}$ tel que

$$\beta(g') = \beta(h_1), \qquad f'_1 \cdot p(g') < f'_2 \qquad \text{et} \qquad g'^{-1} \cdot h_1 \cdot g < h_2.$$

Soit $\mathcal{T}$ la condition suivante sur $\overline{p}$:

[$\mathcal{T}$] Si $g \in H^{\bullet}_{\gamma}$, $e \in H^{\bullet}_0$ sont tels que $\alpha(g) < e$, $p(g) < p(e)$, alors $g < e$.

Théorème 2. — *Si $H^{\bullet}_{\gamma}$ muni de l'ordre induit est un groupoïde semi-régulier, si* F *est p. o. a. et si $\overline{p}$ vérifie $\mathcal{T}$, alors $\tilde{H}^{\bullet}$ est une catégorie ordonnée, $\tilde{p}$ est un foncteur ordonné fidèle et γ un isomorphisme de classes ordonnées.*

Cas régulier. — Supposons maintenant que $H^{\bullet}$ et $K^{\bullet}$ soient en outre régulières et que $\overline{p}$ soit un foncteur régulier, c'est-à-dire que, pour tout $h \in H^{\bullet}$ et tout $e, e' \in H^{\bullet}_0$ tels que $e < \alpha(h)$, $e' < \beta(h)$, on ait

$$p(he) = p(h)\, p(e), \qquad p(e'h) = p(e')\, p(h)$$

(si $f, g \in C^{\bullet}$ et si $C^{\bullet}$ est régulière, la notation fg désigne le pseudoproduit de f et g [*voir* (1)]).

Définition 3. — On dira qu'une sous-classe F p. o. a. de K est régulière (abréviation p. o. a. r.) si les propriétés $\mathcal{F}_r$, $\mathcal{H}_g$, $\mathcal{H}_d$ suivantes sont vérifiées :

[$\mathcal{F}_r$] Si $f, f' \in \mathrm{F}$ sont tels que $f' < f$ et $\alpha(f') \in p(\mathrm{H}^{\cdot}_0)$, alors $f' \in \mathrm{F}$;

[$\mathcal{H}_g$] (resp. [$\mathcal{H}_d$]) Soient $\lambda, \lambda_1 \in \mathrm{K}^{\cdot}$, $f \in \mathrm{F}$ et $k \in \mathrm{K}^{\cdot}$ (resp. $h \in \mathrm{H}^{\cdot}$, $e \in \mathrm{H}^{\cdot}_0$) tels que $\lambda = k.f$ [resp. $\lambda = f.p(h)$, $p(e) = \alpha(\lambda_1)$], $\lambda_1 < \lambda$ [resp. $\lambda_1 < \lambda$, $e < \alpha(h)$]; alors il existe $f_1 \in \mathrm{F}$ tel que $f_1 < f$ et $\lambda_1 = \beta(\lambda_1)\; k.f_1$ [resp. $\lambda_1 = p(he).f_1$].

Théorème 3. — *Si $\overline{p}$ vérifie $\mathcal{T}$ et si* F *est p. o. a. r., alors* $\tilde{\mathrm{H}}^{\cdot}$ *est régulière,* $\tilde{p}$ *un foncteur régulier et* $\overline{\mathrm{H}}^{\cdot}$ *une sous-catégorie régulière de* $\tilde{\mathrm{H}}^{\cdot}$ [*voir* ([1])].

Cas sous-préinductif. — Supposons maintenant que $\mathrm{H}^{\cdot}$ et $\mathrm{K}^{\cdot}$ soient en outre sous-préinductives [*voir* ([5])] et que $\overline{p}$ soit un foncteur sous-préinductif, c'est-à-dire $\overline{p}$ vérifie l'axiome : Soient $f, f', f'' \in \mathrm{H}$ tels que $f' < f$, $f'' < f$; alors

$$p(f' \cap f'') = p(f') \cap p(f'').$$

Définition 4. — On dira qu'une sous-classe p. o. a. de K est sous préinductive (abréviation p. o. a. p. s.) si les propriétés $\mathcal{F}_{\mathrm{PS}}$ et $\mathcal{H}_{\mathrm{PS}}$ suivantes sont vérifiées :

[$\mathcal{F}_{\mathrm{PS}}$] $f, f', f'' \in \mathrm{F}$, $f' < f$, $f'' < f$ et $\alpha(f' \cap f'') \in p(\mathrm{H}^{\cdot}_0)$ entraînent $f' \cap f'' \in \mathrm{F}$;

[$\mathcal{H}_{\mathrm{PS}}$] Soient $(f_i^{\boxminus}, e_i) \in \boxminus(\mathrm{F}, \overline{p})_0$ $(i = 0, 1, 2)$, tels que

$$(f_i^{\boxminus}, e_i) < (f_0^{\boxminus}, e_0) \quad (i = 1, 2) \qquad \text{et} \qquad (f_1^{\boxminus}, e_1) \sim (f_2^{\boxminus}, e_2) \bmod \rho;$$

alors il existe $g' \in \mathrm{H}^{\cdot}_{\gamma}$ tel que

$$\alpha(g') = e_1 \cap e_2, \qquad \beta(g') = e_1, \qquad f_1 \cap f_2 = f_1 . p(g').$$

Théorème 4. — *Si $\overline{p}$ vérifie $\mathcal{T}$, si $\mathrm{H}^{\cdot}_{\gamma}$ est semi-régulier et si* F *est p. o. a. r. p. s., alors* $\tilde{\mathrm{H}}^{\cdot}$ *est sous-préinductive,* $\tilde{p}$ *est un foncteur sous-préinductif et* $\overline{\mathrm{H}}^{\cdot}$ *est une partie sous-préinductive faible de* $\tilde{\mathrm{H}}^{\cdot}$ [voir ([6])].

Cas sous-inductif. — Supposons maintenant que $\mathrm{H}^{\cdot}$ et $\mathrm{K}^{\cdot}$ soient en outre sous-inductives et que $\overline{p}$ soit un foncteur sous-inductif [*voir* ([5])].

Définition 5. — On dira qu'une classe p. o. a. r. de K est sous-inductive (abréviation p. o. a. s. i.) si elle est p. o. a. r. p. s. et si les propriétés [$\mathcal{F}_{\mathrm{S}}$], [$\mathcal{H}_{\mathrm{S}}$] suivantes sont vérifiées :

[$\mathcal{F}_{\mathrm{S}}$] $f, f_i \in \mathrm{F}\,(i \in \mathrm{I})$, $f_i < f\,(\forall i \in \mathrm{I})$ et $\alpha\left(\overset{f}{\bigcup} f_i\right) \in p(\mathrm{H}^{\cdot}_0)$ entraînent $\overset{f}{\bigcup} f_i \in \mathrm{F}$;

[$\mathcal{H}_{\mathrm{S}}$] Soient $(f_i^{\boxminus}, e_i)$, $(f_i'^{\boxminus}, e_i')$, $(f^{\boxminus}, e) \in \boxminus(\mathrm{F}, \overline{p})_0$ $(i \in \mathrm{I})$ tels que

$$(f_i^{\boxminus}, e_i) < (f^{\boxminus}, e),$$

$$(f_i'^{\boxminus}, e_i') < (f^{\boxminus}, e) \qquad \text{et} \qquad (f_i^{\boxminus}, e_i) \sim (f_i'^{\boxminus}, e_i') \bmod \rho \quad (\forall i \in \mathrm{I});$$

alors il existe $g \in \mathrm{H}^{\cdot}_{\gamma}$ tel que

$$\beta(g) = \overset{e}{\bigcup} e_i, \qquad \alpha(g) = \overset{e}{\bigcup} e_i' \qquad \text{et} \qquad \overset{f}{\bigcup} f_i' = \left(\overset{f}{\bigcup} f_i\right).p(g).$$

THÉORÈME 5. — *Si $\overline{p}$ vérifie $\mathfrak{R}$, si $H^{\bullet}_{\bullet}$ est semi-régulier et si* F *et p. o. a. s. i., alors* $\tilde{H}^{\bullet}$ *est sous-inductive,* $\tilde{p}$ *un foncteur sous-inductif et* $\overline{H}^{\bullet}$ *une partie sous-inductive faible de* $\tilde{H}^{\bullet}$ [voir (6)].

Remarque. — Une étude analogue peut être faite dans le cas inductif.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) CH. EHRESMANN, *Catégories ordonnées, holonomie et cohomologie*, Colloque de C. N. R. S. sur les Structures feuilletées, Grenoble, 1963; *Ann. Inst. Fourier.*

(2) CH. EHRESMANN, *Structures quotient* (*Commentarii Helvetici*, 1963).

(3) CH. EHRESMANN, *Cohomologie à valeurs dans les catégories dominées*, Colloque de Bruxelles, 1964 (à paraître).

(4) CH. EHRESMANN, *Catégories et structures* (*Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle*, 6, mars 1964).

(5) CH. EHRESMANN, *Sous-structures et catégories ordonnées* (*Fund. Math.*, 54, 1964, p. 211).

(6) CH. EHRESMANN, *Élargissement de catégories* (*Séminaire de Topologie et de Géométrie différentielle*, 3, 1961).

(7) CH. EHRESMANN, *Ann. scient. Éc. Norm. sup.*, 3e série, 80, 1963, p. 349.

(*Faculté des Sciences, 2, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Construction de catégories ordonnées, projections de graphes multiplicatifs ordonnés.* Note (*) de Mlle **Solange Legrand**, présentée par M. Jean Leray.

Construction d'une catégorie ordonnée, projection d'un graphe multiplicatif ordonné, les structures d'ordre étant de même espèce. Le graphe et la catégorie sont $\tilde{\Omega}$-structurés (resp. ordonnés, semi-réguliers, sous-préinductifs, quasi-inductifs).

1. Graphes multiplicatifs F-$\tilde{\Omega}$-structurés, ordonnés, semi-réguliers. — Soit $\tilde{\Omega}$(resp. $\tilde{\Omega}'$) la catégorie des applications croissantes (resp. croissantes strictes), $((M', <), \varphi, (M, <))$, entre classes ordonnées [2]. Soit $\tilde{\Omega}''$ la sous-catégorie de $\tilde{\Omega}$ dont les flèches sont les triplets $((M', <), \varphi, (M, <))$ vérifiant la condition :

$$\forall f \in M, \quad \forall g' \in M', \qquad (g' < \varphi(f) \Rightarrow \exists g, g \in M, g < f \text{ et } \varphi(g) = g').$$

Définitions et notations. — F-$\tilde{\Omega}$-structuré signifie fortement $\tilde{\Omega}$-structuré.

On appelle graphe multiplicatif ordonné (resp. semi-régulier), un graphe multiplicatif F-$\tilde{\Omega}$-$(\tilde{\Omega}', \tilde{\Omega})$-*structuré* [resp. F-$\tilde{\Omega}$-$((\tilde{\Omega}'', \tilde{\Omega}'')$-$\tilde{\Omega})$-*structuré* [[1] *et* [2]].

$(G^{\cdot}, <)$ est un graphe multiplicatif F-$\tilde{\Omega}$-structuré si et seulement si $G^{\cdot}$ est un graphe multiplicatif et :

(1) $(f \in G, g \in G, f < g) \Rightarrow (\alpha(f) < \alpha(g)$ et $\beta(f) < \beta(g))$;

(2) $(f \in G,\ g \in G,\ f' \in G,\ g' \in G,\ f < g,\ f' < g',\ f'.f$ et $g'.g$ définis$) \Rightarrow f'.f < g'.g$;

$(G^{\cdot}, <)$ graphe multiplicatif F-$\tilde{\Omega}$-structuré est ordonné si et seulement si :

(3) $(f \in G,\ g \in G,\ f < g,\ \alpha(f) = \alpha(g),\ \beta(f) = \beta(g)) \Rightarrow f = g$;

$(G^{\cdot}, <)$ F-$\tilde{\Omega}$-structuré est semi-régulier si et seulement si :

$\forall f \in G$, $\forall e$ unité de $G^{\cdot}$, $e < \alpha(f)$ [resp. $e < \beta(f)$], il existe g, $g < f$, tel que $\alpha(g) = e$ [resp. $\beta(g) = e$].

On appelle homomorphisme de graphes multiplicatifs F-$\tilde{\Omega}$-*structurés (resp. ordonnés, resp. semi-réguliers) un triplet* $((G'^{\cdot}, <), \varphi, (G^{\cdot}, <))$ *tel que :*

(1) $(G'^{\cdot}, \varphi, G^{\cdot})$ *soit un homomorphisme de graphes multiplicatifs;*

(2) $((G', <), \varphi, (G, <)) \in \tilde{\Omega}$;

(3) $(G'^{\cdot}, <)$ *et* $(G^{\cdot}, <)$ *soient des graphes multiplicatifs* F-$\tilde{\Omega}$-*structurés* (resp. ordonnés, resp. semi-réguliers).

1.1. *Théorème de projection pour les graphes multiplicatifs* F-$\tilde{\Omega}$-*structurés.* — Soient $\mathcal{H}$ la catégorie des homomorphismes entre graphes multiplicatifs F-$\tilde{\Omega}$-structurés, $\mathcal{H}'$ la sous-catégorie pleine de $\mathcal{H}$ dont les objets sont les catégories $\tilde{\Omega}$-structurées [2].

Théorème 1.1. — *Tout graphe multiplicatif* F-$\tilde{\Omega}$-*structuré admet une* $\mathcal{H}'$-*projection dans* $\mathcal{H}$.

Ceci signifie, d'après ([1]) :

Si $(G^{\cdot}, <)$ est un graphe multiplicatif F-$\tilde{\Omega}$-structuré et $\mathcal{H}_G$ la sous-classe de $\mathcal{H}$ formée des $\overline{\varphi} = ((\mathcal{C}^{\cdot}, <), \varphi, (G^{\cdot}, <))$, de source $(G^{\cdot}, <)$ et dont le but est une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée, il existe une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée $(\Gamma^{\cdot}, \leqslant)$ et un projecteur $\overline{j} = ((\Gamma^{\cdot}, \leqslant), j, (G^{\cdot}, <))$ appartenant à $\mathcal{H}_G$ et tel que :

$$\forall \overline{\varphi} = (\mathcal{C}^{\cdot}, <), \varphi, (G^{\cdot}, <)), \overline{\varphi} \in \mathcal{H}_G,$$

on ait la décomposition unique :

$$\varphi = \overline{\varphi}' . \overline{j}, \quad \text{où} \quad \overline{\varphi}' = ((\mathcal{C}^{\cdot}, <), \varphi', (\Gamma^{\cdot}, \leqslant)) \in \mathcal{H}'.$$

Construction de la projection $\Gamma^{\cdot}, \leqslant)$. — Soit $L(G^{\cdot})$ la catégorie libre des chemins de $G^{\cdot}$.

Soit $\mathcal{T}$ le préordre défini sur $L(G^{\cdot})$ par :

$$\forall \tilde{g} = (g_p, \ldots, g_j, \ldots, g_1) \in L(G^{\cdot}, \qquad \tilde{f} = (f_n, \ldots, f_i, \ldots, f_1) \in L(G^{\cdot});$$
$$\tilde{g}\ \mathcal{T}\ \tilde{f} \Leftrightarrow \forall \varphi \in \mathcal{H}_G, \qquad \varphi(g_p) \ldots \varphi(g_j) \ldots \varphi(g_1) < \varphi(f_n) \ldots \varphi(f_i) \ldots \varphi(f_1)$$

(composés dans la catégorie but de $\overline{\varphi}$).

Soit ρ la relation d'équivalence associée au préordre $\mathcal{T}$. ρ induit la relation identique sur la classe des unités de $L(G^{\cdot})$.

$L(G^{\cdot})$ admet une catégorie quotient strict par ρ ([1]). Soit $\Gamma^{\cdot}$ cette catégorie. $(\Gamma^{\cdot}, \leqslant)$, où $\leqslant$ désigne l'ordre quotient de $\mathcal{T}$ par ρ, est une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée. Si i est l'injection canonique de G dans $L(G^{\cdot})$, $\tilde{\rho}$ l'application de $L(G^{\cdot})$ dans $L(G^{\cdot})/\rho$ associée à la relation ρ et $j = \tilde{\rho} i$, alors $((\Gamma^{\cdot}, \leqslant), j, (G^{\cdot}, <))$ appartient à $\mathcal{H}_G$. C'est le projecteur associé à $(\Gamma^{\cdot}, \leqslant)$.

Théorème de projection pour les graphes multiplicatifs ordonnés (resp. semi-réguliers). — Soient $\mathcal{H}$ (resp. $\mathcal{H}^{sr}$) la catégorie des homomorphismes entre graphes multiplicatifs ordonnés (resp. semi-réguliers), $\mathcal{H}'$ (resp. $\mathcal{H}'^{sr}$) la sous-catégorie pleine de $\mathcal{H}$ (resp. $\mathcal{H}^{sr}$) dont les objets sont les catégories ordonnées (resp. semi-régulières).

Théorèmes. — 1.2. *Tout graphe multiplicatif ordonné admet une $\mathcal{H}'$-projection dans $\mathcal{H}$;*

1.3. *Tout graphe multiplicatif semi-régulier admet une $\mathcal{H}'^{sr}$-projection dans $\mathcal{H}^{sr}$.*

La construction analogue à la précédente utilise la sous-classe $\mathcal{H}_G$ (resp. $\mathcal{H}_G^{sr}$). La catégorie quotient de $L(G^{\cdot})$ obtenue fournit une projection. Dans le cas 2, c'est immédiat; dans le cas 3, on utilise le fait que pour tout chemin $(f_n, \ldots, f_i, \ldots, f_1)$ de $G^{\cdot}$ et pour toute unité e, $e < \alpha(f_1)$ [resp. $e < \beta(f_n)$], il existe un chemin $(f'_n, \ldots, f'_i, \ldots, f'_1)$ de G tel que

$$\alpha(f'_1) = e \quad [\text{resp.}\ \beta(f'_n) = e], \qquad f'_n < f_n, \ldots, f'_i < f_i, \ldots, f'_1 < f_1.$$

2. Graphes multiplicatifs sous-préinductifs, quasi-inductifs. — Soit $\mathcal{I}^{ps}$ la catégorie des applications sous-préinductives ([2]).

Soit $\mathcal{I}^{U}$ la catégorie des applications quasi-inductives ([3]).

$\mathcal{J}'^{ps}$ (resp. $\mathcal{J}'^{U}$) est la catégorie des applications sous-préinductives (resp. quasi-inductives) strictes.

Notations : Si f et g sont deux éléments d'une classe sous-préindustrive $(M, <)$, $f \cap g$ désigne la borne inférieure ou intersection de f et g, si elle existe. Si C est une sous-classe d'une classe sous-inductive $(M, <)$, majorée par un élément f de M, $\bigcup^{f} C$ désigne le sous-agrégat de C : borne inférieure de la classe des majorants de C inférieurs à f.

DÉFINITION. — *On appelle graphe multiplicatif sous-préinductif (resp. quasi-inductif) un graphe multiplicatif* F-$\mathcal{J}^{ps}(\mathcal{J}'^{ps}, \mathcal{J}^{ps})$*-structuré [resp.* F-$\mathcal{J}^{U}(\mathcal{J}'^{U}, \mathcal{J}^{U})$*-structuré).*

Pour qu'un graphe multiplicatif ordonné $(G^{\cdot}, <)$ soit sous-préinductif, il faut et il suffit que :

(1) $(G, <)$ soit une classe sous-préinductive;

(2) (e', e'', e sont des unités de $G^{\cdot}$, $e' < e$ et $e'' < e$) $\Rightarrow$ ($e' \cap e''$ est une unité de $G^{\cdot}$);

(3) (f', f'', f, g', g'', g sont des éléments de G, $f'.g'$, $f''.g''$, $f.g$ sont définis, $f' < f$, $f'' < f$, $g' < g$, $g'' < g$) $\Rightarrow$ $(f' \cap f'').(g' \cap g'')$ est défini, et

$$(f' \cap f'').(g' \cap g'') = f'.g' \cap f''.g''.$$

Pour qu'un graphe multiplicatif ordonné $(G^{\cdot}, <)$ soit quasi-inductif, il faut et il suffit que les conditions suivantes soient satisfaites :

(1) $(G, <)$ est une classe sous-inductive;

(2) Pour toute sous-classe E d'unités de $G^{\cdot}$, majorée par une unité e, $\bigcup^{e} E$ est une unité;

(3) soient C et C' des sous-classes de G majorées respectivement par f et f', telles que $\alpha(C) = \beta(C')$; soit C.C' la classe des composés d'un élément de C et d'un élément de C'. Alors, si $f.f'$ est défini,

$$\bigcup^{f.f'} (C.C') = \Big(\bigcup^{f} C\Big).\Big(\bigcup^{f'} C'\Big).$$

On appelle homomorphisme de graphes multiplicatifs sous-préinductifs (resp. quasi-inductifs), un triplet $((G'^{\cdot}, <), \varphi, (G^{\cdot}, <)$ *tel que :*

(1) $(G'^{\cdot}, \varphi, G^{\cdot})$ *soit un homomorphisme de graphes multiplicatifs;*

(2) $((G', <), \varphi, (G, <)) \in \mathcal{J}^{ps}$ (resp. $\mathcal{J}^{U}$);

(3) $(G'^{\cdot}, <)$ *et* $(G^{\cdot}, <)$ *soient des graphes multiplicatifs sous-préinductifs (resp. quasi-inductifs).*

Théorèmes de projection. — Soient $\mathcal{H}^{ps}$ la catégorie des homomorphismes entre graphes multiplicatifs sous-préinductifs, $\mathcal{H}'^{ps}$ la sous-catégorie pleine de $\mathcal{H}^{ps}$ dont les objets sont les catégories sous-préinductives.

On définit comme précédemment $\mathcal{H}^{ps}_{G}$, un préordre et une relation d'équivalence ρ^{ps} sur $L(G^{\cdot})$. Soit $(\Gamma^{ps\cdot}, \leqslant)$ la catégorie ordonnée quotient obtenue.

Pour tout $\overline{\varphi} = ((\mathcal{C}^{\cdot}, <), \varphi, (G^{\cdot}, <)) \in \mathcal{H}_{G}^{ps}$, on a de façon unique :

$$\varphi = \varphi^{ps}.((\Gamma^{ps}, \preccurlyeq), j^{ps}, (G^{\cdot}, <)),$$

où

$$j^{ps} = \tilde{\rho}^{ps} i, \qquad \overline{\varphi}^{ps} = ((\mathcal{C}^{\cdot}, <), \varphi^{ps}), (G^{\cdot}, <)) \in \mathcal{H}'.$$

Pour que $(\Gamma^{ps}, \leqslant)$ soit une catégorie sous-préinductive, il faut que :

$$(\overline{f} \in \Gamma^{ps}, \overline{g} \in \Gamma^{ps}, \overline{h} \in \Gamma^{ps}, \overline{f} \preccurlyeq \overline{h} \text{ et } \overline{g} \preccurlyeq \overline{h})$$
$$\Rightarrow (\exists \overline{f} \cap \overline{g} \text{ et } \forall \varphi \in \mathcal{H}_{G}^{ps}, \varphi^{ps}(\overline{f} \cap \overline{g}) = \varphi^{ps}(\overline{f}) \cap \varphi^{ps}(\overline{g}),$$

Cette condition est réalisée en particulier si $(G^{\cdot}, <)$ satisfait à (4).

Condition (4) :

$$(\overline{f} \in \Gamma^{ps}, \overline{g} \in \Gamma^{ps}, \overline{h} \in \Gamma^{ps}, \overline{f} \preccurlyeq \overline{h}, \overline{g} \preccurlyeq \overline{h})$$

$\Rightarrow$ *il existe des chemins de* $G^{\cdot}$ $(f_n, \ldots, f_i, \ldots, f_1)$, $(g_n, \ldots, g_i, \ldots, g_1)$, $(m_n, \ldots, m_i, \ldots, m_1)$ *tels que :*

$$\overline{f} = j^{ps}(f_n) \ldots j^{ps}(f_1), \qquad \overline{g} = j^{ps}(g_n) \ldots j^{ps}(g_i) \ldots j^{ps}(g_1),$$
$$f_n < m_n, \quad \ldots, \quad f_i < m_i, \quad \ldots, \quad f_1 < m_1, \quad g_n < m_n, \quad \ldots, \quad g_i < m_i, \ldots g_1 < m_1.$$

Dans ce cas, $(f_n \cap g_n, \ldots, f_i \cap g_i, \ldots, f_1 \cap g_1)$ définit un chemin de $G^{\cdot}$ dont l'image par $\tilde{\rho}^{ps}$ est $\overline{f} \cap \overline{g}$. On montre que $(\Gamma^{ps}, \leqslant)$ est une $\mathcal{H}'^{ps}$-projection.

Théorème 2.1. — *Tout graphe multiplicatif sous-préinductif satisfaisant à la condition* (4) *admet une* $\mathcal{H}'^{ps}$*-projection dans* $\mathcal{H}^{ps}$.

Théorème 2.2. — On a un théorème analogue pour les graphes multiplicatifs quasi-inductifs. Avec les notations évidentes $\mathcal{H}_{G}^{U}$, Γ^{U}, φ^{U}, ρ^{U}, la condition (4) est remplacée par (4').

Condition (4'). — *Soit* $\overline{C}$ *une sous-classe de* Γ^{U}, *majorée par* $\overline{k}$. *Alors, il existe n fini et un chemin* $(m_n, \ldots, m_i, \ldots, m_1)$ *tel qu'on ait :*

(1) *Tout* $\overline{f}$ *de* $\overline{C}$ *est l'image dans* Γ^{U} *d'un chemin* $(f_n, \ldots, f_i, \ldots, f_1)$ *tel que* $f_n < m_n, \ldots, f_i < m_i, \ldots, f_1 < m_1$;

(2) *Si* $\overline{m} = \tilde{\rho}^{U}(m_n, \ldots, m_i, \ldots, m_1)$, $\forall \overline{\varphi} \in \mathcal{H}_{G}^{U}$, $\varphi^{U}(\overline{m}) \cap \overline{\varphi}^{U}(\overline{k})$ *existe*.

Dans ce cas, si C_i désigne la sous-classe de G formée des f_i correspondant aux éléments $\overline{f}$ de $\overline{C}$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$, le chemin $\left(\bigcup^{m_n} C_n, \ldots, \bigcup^{m_i} C_i, \ldots, \bigcup^{m_1} C_1\right)$ a pour image dans Γ^{U} le sous-agrégat $\bigcup^{\overline{k}} \overline{C}$.

Remarque. — Les chemins dont il s'agit ci-dessus sont des chemins au sens large, certaines flèches f_i peuvent être des unités.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) Ch. Ehresmann, *Structures quotients* (*Com. Helv.*, 1964).

(2) Ch. Ehresmann, *Sous-structures et catégories ordonnées* (*Fund. Math.*, 1964).

(3) *Catégories ordonnées, cohomologie et holonomie* (*Ann. Inst. Fourier*, Coll. Grenoble, 1963).

(82, *rue Meurein, Lille, Nord.*)

TOPOLOGIE. — *Théorie du* (C, *f*)-*bordisme*.

Note (*) de M. **Banwari Lal Sharma**, présentée par M. Jean Leray.

1. D'après Lashof [3], une (C, f)-variété de dimension n est un couple $(M^n, \tilde{\nu})$, où M^n est une variété, c^∞-différentiable, compacte, de dimension n, et où $\tilde{\nu}$ est une (C, f)-structure qui est ainsi définie :

Soit $(C, f) = \{C_k, f_k\}$ une suite de couples (C_k, f_k), où C_k sont des espaces de même type d'homotopie que des CW-complexes dénombrables, et f_k : $C_k \to BO_k$ des applications continues; BO_k désigne le classifiant du groupe orthogonal O_k. Soient $j_k : C_k \to C_{k+1}$ des applications telles que $f_{k+1} \circ j_k = i_k \circ f_k$ (à une homotopie près), où i_k : $BO_k \to BO_{k+1}$ est l'application induite par l'inclusion $O_k \subset O_{k+1}$. On dit que la variété M^n possède la (C, f)-structure $\tilde{\nu} = \{\tilde{\nu}_k\}$, si l'on s'est donné des applications continues $\tilde{\nu}_k$: $M^n \to C_k$ telles que $\tilde{\nu}_{k+1} = j_k \circ \tilde{\nu}_k$ et si, pour k assez grand, $\nu_k = f_k \circ \tilde{\nu}$: $M^n \to BO_k$ est l'application définie par le fibré normal à un plongement de M^n dans un espace numérique de grande dimension.

Le but de cette Note est de définir, pour ces (C, f)-variétés, une théorie d'homologie généralisée [que nous appellerons la théorie du (C, f)-bordisme] dans laquelle les groupes de coefficients sont les groupes de cobordisme MC_n de Lashof. L'intérêt de cette théorie réside dans le fait qu'elle généralise les théories analogues introduites par Atiyah [1] et par Conner et Floyd [2] dans le sens suivant : tandis que, dans ces dernières théories, les groupes d'homologie ont leurs coefficients dans l'espace de Thom MO, MSO ou MU (qui correspond au groupe classique O, SO ou U), dans la première, les groupes d'homologie ont leurs coefficients dans un espace de Thom correspondant à un groupe topologique quelconque (pas nécessairement orthogonal) muni d'un homomorphisme dans le groupe orthogonal. Par ailleurs, nous donnerons une interprétation homotopique des groupes de (C, f)-bordisme.

2. Soit (X, A) appartenant à la catégorie des CW-paires.

Définition 2.1. — Une (C, f)-variété singulière dans (X, A) est un triple $(M^n, \tilde{\nu}; g)$, où $(M^n, \tilde{\nu})$ est une (C, f)-variété et $g : (M^n, \dot{M}^n) \to (X, A)$ une application dans (X, A); $\dot{M}^n$ désigne le bord de M^n. Si $A = \emptyset$, alors $\dot{M}^n = \emptyset$ aussi; en ce cas, on dira que la (C, f)-variété singulière est sans bord.

Définition 2.2. — On dira que $(M^n, \tilde{\nu}; g)$ est un *bord* s'il existe une (C, f)-variété singulière, compacte $(W^{n+1}, \tilde{\nu}'; g')$, où $g' : W^{n+1} \to X$, telle que : (i) M^n soit contenue dans $\dot{W}^{n+1}$ comme une sous-variété; (ii) $g' \mid M^n = g$ et $g'(\dot{W}^{n+1} \setminus M^n) \subset A$; (iii) la (C, f)-structure de W^{n+1} induit celle de M^n, $(\tilde{\nu}' \mid M^n = \tilde{\nu})$.

DÉFINITION 2.3. — On dira que deux (C, f)-variétés singulières dans (X, A) sont *bordantes* si leur réunion disjointe est un bord dans (X, A); la réunion disjointe de deux telles variétés $(M_i^n, \tilde{\nu}_i; g_i)$, $i = 1, 2$, est, par définition, une (C, f)-variété singulière $(M_1 \cup M_2, \tilde{\nu} \cup \tilde{\nu}_2; g_1 \cup g_2)$, où $M_1 \cup M_2$ est la réunion disjointe de M_1 et M_2 et $\tilde{\nu}_1 \cup \tilde{\nu}_2 | M_i = \tilde{\nu}_i$, $g_1 \cup g_2 | M_i = g_i$, $i = 1, 2$.

PROPOSITION 2.4. — *La relation de bordisme est une relation d'équivalence dans l'ensemble des (C, f)-variétés singulières. L'ensemble* $MC_n(X, A)$ *des classes d'équivalence est un groupe abélien pour la composition induite par la réunion disjointe.*

On notera $[M^n, \tilde{\nu}; g]$ la classe d'équivalence représentée par $(M^n, \tilde{\nu}; g)$.

On obtient ainsi un foncteur $MC_n : (X, A) \rightsquigarrow MC_n(X, A)$. A toute application $\varphi : (X, A) \to (X_1, A_1)$ correspond un homomorphisme canonique $\varphi_* : MC_n(X, A) \to MC_n(X_1, A_1)$ défini par $\varphi_*[M^n, \tilde{\nu}; g] = [M^n, \tilde{\nu}; \varphi g]$. Et il existe aussi un opérateur bord $\partial : MC_n(X, A) \to MC_{n-1}(A)$ défini par $\partial[M^n, \tilde{\nu}; g] = [\dot{M}^n, \tilde{\nu} | \dot{M}^n; g | \dot{M}^n]$.

THÉORÈME 2.5. — *Le foncteur covariant* $\{MC_n, \varphi_*, \partial\}$ *vérifie les axiomes d'Eilenberg-Steenrod pour l'homologie, sauf l'axiome de dimension. Pour un point p, on a* $MC_n(p) = MC_n$ *(le groupe de cobordisme de Lashof).*

THÉORÈME 2.6 :

$$MC_n(X, A) \overset{\Phi}{\approx} \varinjlim_k \pi_{n+k}((X/A) \# Tf_k^*(\gamma_k)),$$

où l'on désigne par $\#$ *le « smash-product », et où* $Tf_k^*(\gamma_k)$ *l'espace de Thom de l'espace fibré en boules* $f_k^*(\gamma_k)$ *sur la base* C_k, *induit de l'espace fibré universel en k-boules,* γ_k, *par l'application* $f_k : C_k \to BO_k$.

Démonstration abrégée du théorème 2.6. — Nous allons indiquer ici la définition de l'isomorphisme Φ pour le cas absolu $(A = \emptyset)$. Soit $(M^n, \tilde{\nu}; g)$ une variété singulière dans X. Soit M^n plongée dans S^{n+k}, $k \geq n + 2$, et munie d'une métrique riemannienne induite. On peut identifier un voisinage tubulaire N de M^n dans S^{n+k} avec l'espace des vecteurs normaux de dimension k à M^n. Alors on a le diagramme commutatif (à homotopie près) :

$$\begin{array}{ccccc}
N & \xrightarrow{\tilde{y}^*} & & & E_k^* \\
& \searrow & E_k & \swarrow & \downarrow f_k^*(\gamma_k) \\
\downarrow \xi & & \downarrow \gamma_k & & \\
M^n & \xrightarrow{\tilde{y}_k} & & & C_k \\
& \xrightarrow{y_k} & BO_k & \xleftarrow{f_k} &
\end{array}$$

où $\gamma_k : E_k \to BO_k$ est le fibré universel en k-boules et $\nu_k = f_k \circ \tilde{\nu}_k$.

D'après les résultats de J. H. C. Whitehead ([1]), on peut supposer que le produit $X \times C_k$ est un CW-complexe et donc $X \times E_k^*$ est aussi un CW-complexe. Alors on a les applications $g\xi : N \to M^n \to X \subset X/\emptyset$

et $\tilde{\nu}^\star : N \to E_k^\star$, et donc l'application $g\xi \times \tilde{\nu}^\star : (N, \dot{N}) \to (X \times E_k^\star, X \times \dot{E}_k^\star)$. Passant aux quotients, on a

$$g\xi \# \tilde{\nu}^\star : N/\dot{N} \to (X/\emptyset) \# Tf_k^\star(\gamma_k),$$

où l'on désigne par $X/\emptyset$ la réunion disjointe de X et d'un point ∞. On a donc l'application composée

$$h: S^{n+k} \to S^{n+k}/(S^{n+k} \setminus \operatorname{Int} N) \approx N/\dot{N} \xrightarrow{(g\xi)\#\tilde{\nu}^n} (X/\emptyset) \# Tf_k^\star(\gamma_k)$$

et la classe d'homotopie $[h]$ de h est l'image de $[M'', \tilde{\nu}; g]$ par Φ. On montre que Φ ne dépend pas de k et qu'elle est un homomorphisme de groupes. Le fait que Φ est en réalité un isomorphisme se déduit du lemme suivant, par récurrence sur la dimension de X :

LEMME 2.7 (Lashof) :

$$MC_n(\text{point}) = MC_n \approx \varinjlim_k \pi_{n+k}(Tf_k^\star(\gamma_k)).$$

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) M. F. ATIYAH, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 57, 1961, p. 200-208.

(2) P. E. CONNER et E. E. FLOYD, *Differentiable Periodic maps*, Springer-Verlag, 1964.

(3) R. LASHOF, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 109, 1963, p. 257-277.

(4) J. H. C. WHITEHEAD, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 55, 1949, p. 213-245.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

TOPOLOGIE. — *Classes caractéristiques définies par une stratification d'une variété analytique complexe.* Note (*) de Mme **Marie-Hélène Schwartz**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Soit V une variété analytique complexe de dimension complexe n. Nous appellerons « stratification » une partition de V qui vérifie les conditions suivantes : (i) chaque partie ou « strate », V_i, est une sous-variété analytique complexe; son adhérence $\overline{V}$ et $\dot{V}_i = \overline{V}_i - V_i$ sont des ensembles analytiques complexes, réunions de strates; (ii) les conditions a et b qui interviennent dans les théorèmes de Whitney [(4), th. 19.2; (3), th. 8.5] sont vérifiées. Ces conditions sont relatives aux positions limites des espaces tangents à une strate V_i en des points qui tendent vers une autre strate V_j. Whitney [(3) et (4)] a démontré que, étant donné un sous-ensemble analytique complexe Γ de V, il existe des stratifications de V compatibles avec Γ, c'est-à-dire telles que Γ soit réunion d'une famille de strates. Nous verrons dans la Note suivante [form. (2)] que les résultats relatifs à deux stratifications dont l'une est plus fine que l'autre sont en correspondance évidente.

A chaque strate V_i d'une stratification donnée de V nous allons faire correspondre un élément, non nécessairement positif, de la K-algèbre de V. Plus précisément, si s est la dimension complexe de V_i, à chaque $q \leq s$, nous associerons p et r tels que $s - q = n - p = r - 1$ et nous définirons ainsi une classe $\hat{c}_p(V_i) \in H^{2p}(V, \mathbf{Z})$ que nous appellerons classe caractéristique de V_i dans V pour le degré $2p$. La classe totale ainsi définie $\hat{c}(V_i) \in H^{**}(V, \mathbf{Z})$ sera nulle en dimensions $< n - s$. Donnons d'abord quelques indications sur une manière d'obtenir ces classes; nous avons déjà utilisé des méthodes voisines, mais elles nous conduisaient à des hypothèses compliquées qui disparaissent toutes ici grâce aux résultats de Whitney (5).

On appellera $\mathfrak{V}'$ l'espace de tous les vecteurs tangents aux strates; il admet une structure d'espace pseudo-fibré de type tangentiel complexe [structure définie dans (2), § 1]; cela résulte de la proposition 3.2 de (2) et du théorème 19.2 de (4). On associe ensuite à $\mathfrak{V}'$, qui est à fibres (variables) vectorielles, l'espace pseudo-fibré $\mathfrak{V}'_1 \subset \mathfrak{V}'$ des vecteurs non nuls et, plus généralement l'espace pseudo-fibré $\mathfrak{V}'_r$ de tous les r-repères complexes tangents aux strates $(1 \leq r \leq n+1)$; les fibres non vides ont pour rétracts des variétés de Stiefel-Whitney complexes. $\mathfrak{V}'_r$ est un espace pseudo-fibré où la dimension d'obstruction à la construction d'une section est $2p$, avec $p = n - r + 1$, dans le sens suivant : Soit (K) une triangulation de V assez fine et adaptée à la stratification [la dernière démonstration d'existence est à notre connaissance celle de Lojasiewicz (1)] et soit (D) une triangulation cellulaire duale de (K). Alors il existe des sections de $\mathfrak{V}'_r$ au-dessus du squelette $(D)^{2p-1}$ et deux d'entre elles sont homotopes

au-dessus de $(D)^{2p-2}$. La condition nécessaire et suffisante d'existence d'une section au-dessus de $(D)^{2p}$ sera la nullité des classes $c_i'^r$ que nous allons définir. On posera $A = (D)^{2p+1}$ [resp. $B = (D)^{2p}$], A_i, $\overline{A}_i$ et $\dot{A}_i$ (resp. B_i, $\overline{B}_i$ et $\dot{B}_i$) étant ses traces sur V_i, $\overline{V}_i$ et $\dot{V}_i$; pour $p = n$ seul $B = V$ est défini.

Classes $\hat{c}_i^r = \hat{c}_p(V_i)$ *et* $c_i'^r$. — Soit $V_i = V_i^{2s}$ une strate de dimension réelle $2s$, nous allons définir

$$\hat{c}_i^r = \hat{c}_p(V_i) \in H^{2p}(V) \qquad \text{et} \qquad c_i'^r \in H^{2q}(\overline{B}_i),$$

avec $n - p = s - q = r - 1$; les cohomologies sont à valeurs entières sauf mention du contraire. Désignons par $\mathcal{C}$ les espaces de cochaînes à valeurs entières. Soient $m = 2q$ ou $2q + 1$, $\gamma \in \mathcal{C}^m(\overline{A}_i)$ et D_α une cellule orientée de dimension m de (D); $D^m \cap \overline{V}_i = D^m \cap \overline{A}_i$ est alors orienté et l'on définit une application μ de $\mathcal{C}^m(\overline{A}_i)$ dans $\mathcal{C}^{m+2(n-s)}((A)) = \mathcal{C}^{m+2(n-s)}(V)$ par $\langle \mu\gamma . D_\alpha \rangle = \langle \gamma . D_\alpha \cap A_i \rangle$; en remplaçant A_i par B_i on obtient de même μ'; j et j' étant des homomorphismes obtenus par restrictions, on a les diagrammes commutatifs suivants :

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{C}^{m+2(n-s)}(V) & \xrightarrow{j} & \mathcal{C}^{m+2(n-s)}(B) \\ \uparrow \mu & & \uparrow \mu' \\ \mathcal{C}^m(\overline{A}_i) & \xrightarrow{j_i} & \mathcal{C}^m(\overline{B}_i) \end{array} \qquad \begin{array}{cccc} 0 \longrightarrow & H^{2p}(V) & \xrightarrow{j} & H^{2p}(B) \\ & \uparrow \mu & & \uparrow \mu' \\ & H^{2q}(\overline{A}_i) & \xrightarrow{j_i} & H^{2q}(\overline{B}_i) \end{array}$$

Pour $p = n$, il reste $\mu' : H^{2s}(\overline{V}_i) \to H^{2n}(V)$. Lorsque $\dot{V}_i$ est vide, dans le diagramme de droite, μ est composé de l'isomorphisme de Thom Gysin et de l'homomorphisme canonique de $H^{2p}(V, V - V_i)$ dans $H^{2p}(V)$. Nous ne pourrons pas, en général ([6]), définir de classe obstructrice dans $H^{2q}(\overline{A}_i)$, mais seulement, comme nous le verrons plus loin, une famille de cocycles γ_α dont les images par j_i sont dans une même classe $c_i'^r$; comme $j\mu = \mu' j_i$ et que j est injectif pour les cohomologies, on en déduit que les cocycles $\mu\gamma_\alpha$ appartiennent à une même classe $\hat{c}_i^r = \hat{c}_p(V_i)$ qui sera la classe caractéristique de V_i dans V en degré $2p$.

Pour r fixe, ces cocycles γ_α seront construits simultanément pour toutes les strates V_i à l'aide d'une famille $(\mathcal{F})$ de sections de l'espace pseudo-fibré $\mathcal{V}'_r$ qu'on définira sur $(D)^{2p-1}$ et qu'on prolongera avec des singularités convenables sur B et, pour $r \geqq 2$, sur $A = (D)^{2p+1}$. Au lieu de « section à singularités » de $\mathcal{V}'_r$ nous parlons de « champs de r-repères »; nous appellerons champ radial tout champ de la famille $(\mathcal{F})$ considérée. Pour énoncer les propriétés d'un champ radial nous utiliserons les notations suivantes : soit (Δ) la triangulation de V dont les simplexes sont les traces de ceux de (K) sur les cellules de (D). Nous considérons dorénavant A comme muni de la structure de complexe $(\Delta) \cap A$. Appelons $(A_i)_m$ l'ensemble des simplexes ouverts de $V_i^{2s} \cap A$ de dimen-

sions $\leqq m-2(n-s)$; alors $[A]^m = \bigcup_i (A_i)_m$ est un complexe; on a $B \subset [A]^{2p} \subset (A)^{2p}$. Par ailleurs Γ' étant un complexe quelconque admettant une partition en strates, nous définissons une famille de tubes $T_\varepsilon(\Gamma')$ formant un système fondamental de voisinages de Γ' dans V, ε est une fonction strictement positive définie sur Γ' et les traces de chaque tube et de l'adhérence de son complémentaire dans V sur chaque $\bar{\Delta}_i$ sont deux cellules, vides ou non. (Ces tubes sont définis par homéomorphismes à partir d'un complexe euclidien.)

Propriétés d'un champ radial Z_r. — *a*. Z_r est défini sur $(D)^{2p+1} = A$; il est à singularités isolées sur $[A]^{2p}$ (*a fortiori* sur B); il est sans singularités sur $[A]^{2p-1}$ [*a fortiori* sur $(D)^{2p-1}$]; le champ associé Z_{r-1}, défini par les $r-1$ premiers vecteurs de Z_r, est sans singularités sur A et les singularités de Z_r sont les zéros de son dernier vecteur X_r.

b. Conservation des indices. Soit a un point singulier isolé sur $(D)^{2p}$, $a \in \Delta_i^{2q} \subset D_i^{2p} \cap V_i^{2s}$; l'indice, en a, de Z_r est égal à l'indice, en a, de sa restriction à Δ_i^{2q} considérée comme champ de r-repères tangents à V_i; et si $q=0$, l'indice au point $a = \Delta_i^0$ est $+1$.

c. Un champ radial est « presque sortant » de certains tubes Θ relatifs aux V_i d'une manière que nous ne préciserons pas ici mais qui résulte de la construction.

Propriétés d'homotopie entre deux champs radiaux. — On démontre que, deux champs radiaux étant donnés, à toute strate V_i on peut associer un voisinage U de $\dot{V}_i$ dans V [donc aussi un tube $T_\varepsilon(\dot{V}_i)$] tel que les deux champs soient sans singularités dans $U - \dot{V}_i$ et homotopes, dans $\mathcal{V}'_r$, sur $(U - \dot{V}_i) \cap D^{2p}$.

Dans la Note suivante nous donnerons les conséquences des propriétés indiquées.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) S. Lojasiewicz, *Ann. Scuola Norm. Sup. di Pisa*, 3e série, 17, fasc. 4, 1964.

(2) M.-H. Schwartz, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 88, 1960, § 1, 2, 3.

(3) H. Whitney, *Local properties of analytic varieties*, Princeton, 1963.

(4) H. Whitney, *Tangents to an analytic variety*, Princeton, 1964.

(5) Cette Note et la suivante résument un travail qui est actuellement multigraphié à la Faculté des Sciences de Lille.

(6) Toutefois, si V_i est une variété topologique, j_i est une injection, $H^{2q}(\bar{A}_i) = H^{2q}(\bar{V}_i)$ et l'on pourra définir une classe $c_i^q = c_q(V_i) \in H^{2q}(\bar{V}_i)$ (qui devra être attachée à V_i et non à $\bar{V}_i$).

(37, *rue Pierre-Nicole, Paris*, 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une généralisation des opérateurs de Calderon-Zygmund et des espaces* H^s. Note (*) de M. **André Unterberger** et Mme **Juliane Bokobza**, présentée par M. Paul Lévy.

Cette Note fait suite à une Note précédente [1]. Les mêmes notations sont employées. On définit une classe étendue d'opérateurs et l'on donne des conditions suffisantes pour qu'une classe extraite soit une algèbre d'opérateurs, et pour qu'elle soit invariante par difféomorphisme. On définit localement des espaces H^ρ généralisant les espaces H^s, mais où ρ est une fonction indéfiniment dérivable.

Définitions 1. — *Soient* X *un espace vectoriel de dimension* n *sur* **R**, Ξ *son dual,* $|x|^2$ *et* dx *une forme quadratique et une mesure de Lebesgue sur* X, $|\xi|^2$ *et* $d\xi$ *la forme et la mesure associées sur* Ξ. *Pour tout nombre réel* ρ_1, $\tilde{S}(X\times\Xi;\rho_1)$ *est l'espace des fonctions* C^∞ *sur* $X\times\Xi$, *dont toute dérivée* $D_x^p D_\xi^q$, *multipliée par un polynome en* x *et par* $(1+|\xi|^2)^{(-\rho_1+|q|)/2}$, *est bornée.*

$\tilde{S}(X\times\Xi)$ *est la réunion des* $\tilde{S}(X\times\Xi;\rho_1)$ *quand* ρ_1 *décrit* **R**. *Si* $f(x,\xi)\in\tilde{S}(X\times\Xi)$, $\Theta[f]$ *est l'opérateur défini sur* S(X) *par*

$$\mathcal{F}\{\Theta[f](\varphi)\}(\xi)=\int\hat{f}^1(\xi-\eta,\eta)\,\hat{\varphi}(\eta)\,d\eta,$$

où $\hat{f}^1$ *désigne la transformée de Fourier partielle de* f *par rapport à* x.

Proposition 1. — *Si* $f\in\tilde{S}(X\times\Xi;\rho_1)$, $\Theta[f]$ *opère, pour tout* s *réel, de* $H^s(X)$ *dans* $H^{s-\rho_1}(X)$, *et il est très régulier.*

Pour tout k *entier positif;*

$${}^t\Theta[f]-\sum_{0\leq|r|\leq k-1}\frac{1}{r!}\Theta[D_x^r D_\xi^r \check{f}]\in\mathcal{L}(X;\rho_1-k),$$

où $\check{f}$ *est la fonction définie par* $\check{f}(x,\xi)=f(x,-\xi)$, *et si de plus* $g\in\tilde{S}(X\times\Xi;\sigma_1)$, *alors*

$$\Theta[f]\circ\Theta[g]-\sum_{0\leq|r|\leq k-1}\frac{1}{r!}\Theta[D_\xi^r f D_x^r g]\in\mathcal{L}(X;\rho_1+\sigma_1-k).$$

Définition 2. — *Si* $\mathcal{A}$ *est un sous-espace vectoriel de* $\tilde{S}(X\times\Xi)$, *on désigne par* $\Gamma(\mathcal{A})(X)$ *l'espace des opérateurs* A *très réguliers tels que, pour tout* τ *réel, il existe* $f\in\mathcal{A}$ *telle que* $A-\Theta[f]$ *opère, pour tout* s *réel, de* $H^s(X)$ *dans* $H^{s-\tau}(X)$.

Disons que $\mathcal{A}$ est saturé si $\mathcal{A}$ vérifie la condition suivante. Si $f\in\tilde{S}(X\times\Xi)$ est telle que, pour tout τ réel, il existe $g\in\mathcal{A}$ telle que $f-g\in\tilde{S}(X\times\Xi;\tau)$, alors $f\in\mathcal{A}$.

Il est clair que toute classe $\mathcal{A}$ est contenue dans une plus petite classe saturée $\overline{\mathcal{A}}$ et que

$$\Gamma(\mathcal{A})(X)=\Gamma(\overline{\mathcal{A}})(X).$$

THÉORÈME 1. — *Si* $\mathcal{A}$ *vérifie les conditions suivantes :*

(i) *si f et g appartiennent à* $\mathcal{A}$, *le produit fg appartient à* $\bar{\mathcal{A}}$;

(ii) *toute dérivée* $D_x^\alpha D_\xi^\beta$ *d'une fonction de* $\mathcal{A}$ *appartient à* $\bar{\mathcal{A}}$;

(iii) *si* $f \in \mathcal{A}$, *alors* $\check{f} \in \bar{\mathcal{A}}$,

alors $\Gamma(\mathcal{A})$ (X) *est une algèbre d'opérateurs, stable pour la transposition des opérateurs.*

THÉORÈME 2. — *On suppose que* $\mathcal{A}$ *vérifie la condition suivante :*

(iv) *pour tout* $\rho_1 \in \mathbf{R}$, *si* $f \in S(X \times \Sigma; \rho_1)$ (*espace des fonctions* C^∞ *sur* $X \times \Sigma$ (Σ *est l'espace* Ξ *privé de l'origine), homogènes de degré constant* ρ_1 *par rapport à* ξ, *à décroissance rapide en x ainsi que toutes leurs dérivées par rapport à x et* ξ) *il existe* $g \in \bar{\mathcal{A}}$ *et un nombre* $\varepsilon > 0$ *tel que g coïncide avec f sur* $(|\xi| \geq \varepsilon)$.

Alors $\Gamma(\mathcal{A})$ (X) *contient l'algèbre*

$$\Gamma^c(X) = \bigcup_{\rho_1 \in \mathbf{R}} \left(\bigcap_{k \in \mathbf{N}} \Gamma^k(X; \rho_1) \right).$$

THÉORÈME 3. — *On suppose que* $X = \mathbf{R}^n$ *et que* $\mathcal{A}$ *vérifie les conditions* (i), (ii), (iii), (iv) *et vérifie en outre la condition suivante :*

(v) *Si* Ω *et* Ω' *sont deux ouverts de* $\mathbf{R}^n$ *et u un* C^∞ *difféomorphisme* : $\Omega \to \Omega'$, *et si* $f \in \mathcal{A}$ *a son support par rapport à x compact et contenu dans* Ω, *alors la fonction uf définie par*

$$uf(x, \xi) = f(u^{-1}(x), {}^t(u'(u^{-1}(x))) . \xi)$$

appartient à $\bar{\mathcal{A}}$.

Alors, si dans les conditions précédentes A *est un opérateur de* $\Gamma(\mathcal{A})$ ($\mathbf{R}^n$) *à bisupport compact dans* Ω, *son transformé par u est un opérateur de* $\Gamma(\mathcal{A})$ ($\mathbf{R}^n$) *à bisupport compact dans* Ω'.

Si E et F sont deux espaces vectoriels de dimension finie sur $\mathbf{C}$, on peut définir l'espace

$$\Gamma(\mathcal{A})(X; \mathcal{L}(E, F)) = \Gamma(\mathcal{A})(X) \otimes \mathcal{L}(E, F).$$

Le théorème précédent s'étend aux opérateurs à valeurs vectorielles, ce qui permet, si Y est une variété réelle C^∞ dénombrable à l'infini, et E et F deux fibrés C^∞ sur Y, à fibres vectorielles de dimension finie sur $\mathbf{C}$, de définir un espace d'opérateurs $\Gamma(\mathcal{A})$ (Y; E; F) [*cf.* (1)].

La composition et la transposition des opérateurs définissent alors des applications de

$$\Gamma(\mathcal{A})(Y; E; F) \times \Gamma(\mathcal{A})(Y; F; G) \quad \text{dans } \Gamma(\mathcal{A})(Y; E; G)$$

et de

$$\Gamma(\mathcal{A})(Y; E; F) \quad \text{dans } \Gamma(\mathcal{A})(Y; F^* \otimes_Y \Omega^n; E^* \otimes_Y \Omega^n).$$

DÉFINITION 3. — *Soient* ρ *une fonction de* $\mathcal{E}(X; \mathbf{R})$ (*espace des fonctions* C^∞ *sur X à valeurs réelles*), K *un compact de* X *et* ρ_0 *réel tel que* $\rho_0 < \inf_{x \in U} \rho(x)$ *pour un certain voisinage ouvert* U *de* K.

Si $\alpha \in \mathcal{D}(U)$ *égale* 1 *dans un voisinage de* K, $H_K^\rho(X)$ *est l'espace des distributions* $T \in \mathcal{E}'_K$ *telles que*

$$\Theta\left[\alpha(x)\,(1+|\xi|^2)^{\frac{\rho(x)}{2}}\right](T) \in L^2,$$

cet espace étant muni du produit scalaire

$$(T_1 \mid T_2)_K^\rho = \left(\Theta\left[\alpha(x)\,(1+|\xi|^2)^{\frac{\rho(x)}{2}}\right](T_1) \mid \Theta\left[\alpha(x)\,(1+|\xi|^2)^{\frac{\rho(x)}{2}}\right](T_2)\right)^0 + (T_1 \mid T_2)^{\rho_0},$$

où $(\ \mid\ )^0$ et $(\ \mid\ )^{\rho_0}$ *désignent respectivement les produits scalaires définissant* L^2 *et* H^{ρ_0}. $H_K^\rho(X)$ *est un espace de Hilbert.*

Théorème 4. — *L'espace vectoriel* $H_K^\rho(X)$ *et sa topologie ne dépendent pas des choix de* ρ_0, *de* α, *de la forme quadratique et de la mesure de Lebesgue sur* X.

Si ρ, $\sigma \in \mathcal{E}(X; \mathbf{R})$ *et* $\rho(x) < \sigma(x)$ *dans un voisinage de* K, *alors* $H_K^\rho(X) \supset H_K^\sigma(X)$ *et cette inclusion est topologique.*

Enfin, si ρ *est constante, la définition coïncide avec la définition habituelle.*

Naturellement, on peut définir canoniquement un espace $H_{comp}^\rho(X)$ et un espace $H_{loc}^\rho(X)$. $H_{comp}^\rho(X)$ et $H_{loc}^{-\rho}(X)$ sont chacun le dual fort de l'autre.

Ils sont invariants par difféomorphisme, ce qui permet de définir des espaces $H_{comp}^\rho(Y; E)$ et $H_{loc}^\rho(Y; E)$ lorsque E est un fibré vectoriel complexe sur une variété Y dénombrable à l'infini et lorsque $\rho \in \mathcal{E}(Y; \mathbf{R})$.

$H_{comp}^\rho(Y; E)$ et $H_{loc}^{-\rho}(Y; E^* \otimes_Y \Omega^n)$ sont chacun le dual fort de l'autre.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1612.

(*Faculté des Sciences de Rouen.*)

THÉORIE DE LA MESURE. — *Relations entre les translations et deux classes de mesures sur une partie localement compacte d'un groupe topologique.* Note (*) de M. **André Somen**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Sur une partie localement compacte L d'un groupe topologique T, il n'existe pas toujours de mesure invariante au sens suivant : Si $K' \subset L$ est translaté de $K \subset L$ (K compact), alors K et K′ ont même mesure. On étudie l'existence de mesures vérifiant des propriétés se rapprochant de l'invariance.

1. 1° *Données.* — Soit L un sous-espace localement compact $\neq \emptyset$ d'un groupe topologique séparé T multiplicatif : $(s, t) \rightsquigarrow s.t$, d'élément neutre e. Soit $\mathcal{G}$ la structure uniforme gauche de T.

Pour toute fonction h définie sur T, pour tout $s \in T$, $\gamma(s)h$ désigne l'application définie sur T par $t \rightsquigarrow h(s^{-1}.t)$.

Soit $\mathcal{K}$ l'ensemble des fonctions $f : T \to \mathbf{R}$, nulles sur le complémentaire par rapport à T d'un compact (dépendant de f) de L, dont les restrictions à L sont continues. Soit $\mathcal{K}_+$ l'ensemble des $f \in \mathcal{K}$ à valeurs positives, $\mathcal{K}_+^*$ celui des $f \in \mathcal{K}_+$ non identiquement nulles.

2° *Définitions de base.* — Soit $\mathfrak{M}$ l'ensemble des mesures de Radon sur L, positives, non nulles; et soit $\nu \in \mathfrak{M}$.

On dit que ν est « invariante à gauche » si *pour tout compact* $K \subset L$, *pour tout* $s \in T$ *tel que* $s.K \subset L$, *on a* $\nu(K) = \nu(s.K)$.

On dit que ν est « équitable à gauche » si *pour tous* $f, g_1, \ldots, g_n \in \mathcal{K}$ *et pour tous* $s_1, \ldots, s_n \in T$ $(n \geq 1)$ *tels que* $f \leq \sum_{i=1}^{n} \gamma(s_i) g_i$, *on a* $\nu(f) \leq \sum_{i=1}^{n} \nu(g_i)$.

3° Proposition. — (i) *Pour* $\mu \in \mathfrak{M}$, *les propriétés suivantes sont équivalentes :*

Pour tous $f, g \in \mathcal{K}_+^*$ *et* $s \in T$ *tels que* $\gamma(s) f \leq g$, *on a* $\mu(f) \leq \mu(g)$.

Pour tous K *compact de* L, $s \in T$, W *voisinage de* K *dans l'espace topologique* L *tels que* $K \neq \emptyset$ *et* $s.W \subset L$, *on a* $\mu(K) \leq \mu(s.K)$.

(ii) *Si* $\mu \in \mathfrak{M}$ *vérifie les propriétés énoncées en* (i), *si* $f \in \mathcal{K}$, $s \in T$ *sont tels que* $\gamma(s) f \in \mathcal{K}$, *alors on a* $\mu(f) = \mu(\gamma(s) f)$.

(iii) *Toute mesure équitable à gauche vérifie les propriétés énoncées en* (i). *Toute mesure invariante à gauche est équitable à gauche.*

2. Théorème d'existence.

1° *Notations.* — Soit $\tilde{L}$ l'ensemble (fermé dans l'espace topologique L) constitué des points $p \in L$ vérifiant la propriété suivante :

Pour tout compact K *de* L, *pour tout voisinage* V *de* p *dans l'espace topologique* L, *il existe un recouvrement fini de* K *par des translatés à gauche de* V : $K \subset \bigcup_{i=1}^{n} (t_i.V)$ $(t_i \in T)$.

On note $\tilde{\mathcal{K}}$ l'ensemble des éléments de $\mathcal{K}_+$ dont la restriction à $\tilde{L}$ n'est pas identiquement nulle.

2° Théorème. — Avec les notations et définitions figurant dans (1, 1°), (1, 2°) et (2, 1°), *si* $\tilde{\mathrm{L}}$ *n'est pas vide, il existe dans* $\mathcal{M}$ *une mesure équitable à gauche dont le support contient* $\tilde{\mathrm{L}}$. *Les mesures équitables à gauche sur* L *ne sont pas nécessairement définies à un facteur constant* >0 *près.*

3° *Preuve.* — (i) Pour $f\in\mathcal{K}$, $g\in\tilde{\mathcal{K}}$, on pose $(f:g)=\inf\sum_{i=1}^{n}c_i$, inf pris selon les éléments $(c_1, s_1, \ldots, c_n, s_n)\in\bigcup_{m\in\mathbf{N}}(\mathbf{R}^+\times\mathrm{T})^m$ tels que $f\leq\sum_{i=1}^{n}c_i\gamma(s_i)g_i$.

(ii) On peut alors adapter une démonstration d'existence de la mesure de Haar ([1]) [§ 1, n° 2, théorème 1, A]. En particulier, (vii) (*loc. cit.*) devient

Soient f, $f'\in\mathcal{K}_+$, $h\in\tilde{\mathcal{K}}$ *tels que si* $(f+f')(s)>0$, *alors* $h(s)\geq 1$, *et soit* $\varepsilon>0$. *Alors il existe un voisinage* V_e *de* e *dans* T *tel que pour tout* $g\in\tilde{\mathcal{K}}$ *nul hors d'un ensemble petit d'ordre* V_e *pour* $\mathcal{G}$ *on ait*

$$(f:g)+(f':g)\leq((f+f'):g)+\varepsilon\times(h:g).$$

Il suffit d'observer que si $\varphi\in\mathcal{K}_+$, $\eta>0$, on a pour tout $s\in\mathrm{T}$, sur $(s.\mathrm{V}_e)\cap\mathrm{L}$, donc sur T

$$\varphi\times\gamma(s)g\leq(\varphi(s)+\eta)\times\gamma(s)g$$

dès que V_e est assez petit pour $\mathcal{G}$.

(iii) *Passage à la limite.* — Fixons $f_0\in\tilde{\mathcal{K}}$. Quand V_e parcourt l'ensemble des voisinages de e dans T, l'ensemble des fonctions $g\in\tilde{\mathcal{K}}$ nulles hors d'un ensemble petit d'ordre V_e pour $\mathcal{G}$ appartient à une base de filtre sur $\mathcal{K}_+^*$; soit $\mathcal{U}$ un ultrafiltre plus fin.

Pour $f\in\mathcal{K}_+^*$, on a

$$\lim_{g,\mathcal{U}}\frac{(f:g)}{(f_0:g)}\in[0, (f:f_0)] \quad \text{et même} \quad \in\left[\frac{1}{(f_0:f)}, (f:f_0)\right] \quad \text{si } f\in\tilde{\mathcal{K}}.$$

Notons $\mu(f)$ cette limite. On obtient ainsi une mesure μ ayant les propriétés requises dans le théorème.

(iv) *Non-unicité.* — La mesure μ obtenue par ce passage à la limite [normalisée par $\mu(f_0)=1$] n'est pas unique, mais dépend de l'ultrafiltre $\mathcal{U}$ mis en jeu (*voir*, exemple 3, 5°).

3. Exemples de mesures invariantes ou équitables.

1° Sur un cube $[0, 1]^{\mathrm{I}}\subset\mathbf{R}^{\mathrm{I}}(\mathrm{I}=\emptyset)$, il existe évidemment une mesure invariante unique de masse totale 1 (le produit des mesures de Lebesgue de chaque facteur).

2° La boule unité fermée d'un espace de Hilbert de dimension hilbertienne infinie dénombrable, affaiblie, ne possède pas de mesure invariante.

3° Toute mesure équitable sur un sous-ensemble non vide localement compact, *convexe fermé non compact,* d'un espace vectoriel réel localement convexe séparé est de masse totale infinie.

On utilise dans 4° et 5° des notations de 1 *et* 2.

4° Envisageons la situation où L rencontre chacun de ses translatés à gauche en au plus un point : par exemple, étant donné L muni de sa structure d'espace topologique complètement régulier, on lui associe T, le groupe libre topologique engendré par l'espace topologique L (²) [théorèmes (8.8) et (8.9)].

Limitons-nous au cas où la topologie de L n'est pas discrète. Toute mesure invariante à gauche est diffuse. Les mesures équitables à gauche sont les éléments de $\mathfrak{M}$ dont le support ne contient aucun point isolé de l'espace topologique L. Si l'espace topologique L possède un seul point d'accumulation p, alors $\tilde{L} = \{p\}$. Sinon $\tilde{L} = \emptyset$.

5° Dans $\mathbf{R}^2$ additif, prenons pour L la réunion des deux axes de coordonnées. Les mesures équitables sont invariantes et s'écrivent $A_1\,dx_1 + A_2\,dx_2$ avec $A_1, A_2 \in \mathbf{R}^+$, $A_1 + A_2 > 0$. Les mesures vérifiant les propriétés énoncées en [1, 3° (i)] s'écrivent $A_1\,dx_1 + A_2\,dx_2 +$ masse positive à l'origine.

On a $\tilde{L} = \{(0, 0)\}$. Avec les notations de [2, 3° (iii)], pour toute mesure invariante θ sur L telle que $\theta(f_0) = 1$, des conditions suffisantes simples sur l'ultrafiltre $\mathfrak{U}$ utilisé permettent d'obtenir θ par le passage à la limite considéré.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(¹) N. BOURBAKI, *Intégration*, chap. VII (*A. S. I.*, n° 1306, Hermann, Paris, 1963).

(²) E. HEWITT et K. A. ROSS, *Abstract Harmonic Analysis* (I), Springer, Berlin, 1963.

(*Institut Henri-Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5ᵉ.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une condition nécessaire et suffisante de stabilité presque sûre des valeurs extrêmes d'un échantillon.* Note (*) de M. **Jean Geffroy**, présentée par M. Paul Lévy.

La présente Note est un prolongement de notre Note (1) : nous montrons que la famille Φ introduite dans celle-ci contient toutes les fonctions de répartition $F(x)$ telle que la plus grande valeur Y_n^1 d'un échantillon associé soit stable presque sûrement. Nous établissons aussi que la stabilité presque sûre de Y_n^1 équivaut à celle de Y_n^k, où k est un entier positif arbitraire.

1. Nous conservons les définitions et notations introduites dans nos Notes [(2) et (3)]. En particulier, Y_n^k est la $k^{\text{ième}}$ valeur à partir de la droite de l'échantillon $\{X_1, X_2, \ldots, X_n\}$ constitué par des variables aléatoires indépendantes dont la f. d. r. $F(x)$ vérifie la condition

$$F(x) < 1, \quad \forall x \in \mathbf{R}.$$

Théorème 1. — *Pour que Y_n^1 soit stable presque sûrement, il faut et il suffit que $F \in \Phi$, c'est-à-dire que*

$$\lim_{x \to +\infty} \frac{G(x) \log G(x)}{G(x-\varepsilon)} = 0, \quad \forall \varepsilon > 0 \quad (\text{condition } \Gamma).$$

Sachant déjà que la condition (Γ) est suffisante [*cf.* (3)], il nous reste à montrer qu'elle est nécessaire. Or nous avons obtenu dans (3) une autre condition nécessaire, que nous désignerons ici par (C_1) :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dF(x)}{G(x-\varepsilon)} < \infty, \quad \forall \varepsilon > 0$$

et il nous suffit alors de prouver que (C_1) équivaut à (Γ). Toutefois, il est intéressant d'établir un résultat plus général. En effet, M. Barndorff-Nielsen (1) a démontré que, étant donné un entier positif k arbitraire, Y_n^k est stable presque sûrement si

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G^{k-1}(x)}{G^k(x-\varepsilon)} dF(x) < \infty, \quad \forall \varepsilon > 0 \quad (\text{condition } C_k).$$

En fait, chaque condition (C_k) équivaut à (Γ) :

a. Nous avons montré antérieurement que (Γ) entraîne (C_1) [*cf.* (4), théorème 49], et il est évident que (Γ) entraîne (C_k) si $k \geq 2$;

b. Supposons que $F(x)$ vérifie (C_k). On voit aisément que

$$(1) \qquad \lim_{x \to +\infty} G(x)/G(x-\varepsilon) = 0, \quad \forall \varepsilon > 0.$$

Soit h un nombre positif arbitraire. D'après (C_k),

$$(2) \qquad \lim_{x \to +\infty} \int_x^{x+h} \frac{G^{k-1}(t)}{G^k(t-\varepsilon)} dF(t) = 0.$$

L'élément différentiel peut s'écrire

$$\frac{G^k(t)}{G^k(t-\varepsilon)}\,d[-\log G(t)]$$

et on le minore dans $(x, x+h)$ par

$$\frac{G^k(x+h)}{G^k(x-\varepsilon)}\,d[-\log G(t)].$$

Compte tenu de (1), on déduit alors de (2)

$$\lim_{x\to\infty}\frac{G^k(x+h)\log G(x+h)}{G^k(x-\varepsilon)}=0,$$

ce qui est équivalent à (I'), puisque h et ε sont arbitraires.

Corollaire 1. — *La stabilité presque sûre de Y_n^1 implique celle de Y_n^k pour tout k entier positif, ainsi que la relation*

$$Y_n^1 - Y_n^k \underset{\text{p.s.}}{\longrightarrow} 0 \quad \text{quand } n\to\infty.$$

2. Examinons à présent l'effet de la non-stabilité presque sûre de Y_n^1 sur celle de Y_n^k. Notons d'abord que, si Y_n^1 n'est pas stable en probabilité, Y_n^k non plus [*cf.* (2)]; *a fortiori* Y_n^k n'est pas stable presque sûrement, et nous pourrons donc limiter notre étude au cas où Y_n^k est stable en probabilité.

Lemme 2. — *Supposons que Y_n^1 soit stable en probabilité. Pour qu'elle ne soit pas stable presque sûrement, il faut et il suffit qu'il existe un nombre positif ε tel que*

$$P(\overline{\lim}\,\{Y_{n+1}^1 - Y_n^1 > \varepsilon\}) > 0.$$

Cette condition est suffisante car, si Y_n^1 est stable presque sûrement,

$$Y_{n+1}^1 - Y_n^1 \underset{\text{p.s.}}{\longrightarrow} 0.$$

Pour établir qu'elle est nécessaire, posons

$$E_i = \{Y_i \geq a_i + 2\varepsilon\} \qquad \text{et} \qquad S_n = \bigcup_n^{\infty} E_i.$$

On a

$$\overline{\lim}\,(E_i) = \bigcap_1^{\infty} S_n$$

et, en vertu de la non-stabilité presque sûre de Y_n^1, on peut choisir ε positif de manière que

$$P[\overline{\lim}\,(E_i)] = \alpha > 0,$$

ce qui entraîne

$$P(S_n) \geq \alpha, \quad \forall n\in\mathbf{N}.$$

On peut écrire :

$$P(S_n) = P(E_n) + P(\bar{E}_n E_{n+1}) + \ldots + P(\bar{E}_n \ldots \bar{E}_{n+r} E_{n+r+1}) + \ldots.$$

En appelant E_n^* l'événement $\{Y_n < a_n + \varepsilon\}$, on a

$$E_n^* E_{n+1} \subset \bar{E}_n E_{n+1} \qquad \text{et} \qquad \bar{E}_n \ldots \bar{E}_{n+r-1} E_{n+r}^* \bar{E}_{n+r+1} \subset \bar{E}_n \ldots \bar{E}_{n+r} E_{n+r+1}$$

pour tout $r \geq 1$. Comme $E_j^* E_{j+1}$ implique $\{ Y_{j+1}^1 - Y_j^1 > \varepsilon \}$,

$$P(\overline{\lim} \{ Y_{n+1}^1 - Y_n^1 > \varepsilon \}) \geq \lim_{n \to \infty} [P(E_n^* E_{n+1}) + \ldots + P(\overline{E}_n \ldots \overline{E}_{n+r-1} E_{n+r}^* E_{n+r+1}) + \ldots]$$

et il est facile de voir que le second membre a pour valeur α.

C. Q. F. D.

Lemme 3. — *Supposons que* Y_n^1 *soit stable en probabilité, mais non presque sûrement. On peut alors associer, à tout entier* k *positif, un nombre positif* ε *tel que*

$$P(\overline{\lim} \{ Y_{n+1}^k - Y_n^k > \varepsilon \}) > 0.$$

Si l'on range par ordre croissant les *valeurs distinctes* de la suite $\{ Y_n^k \}$ $(n = k, k+1, \ldots)$ on obtient une suite aléatoire

$$T_1 = Y_k^k < T_2 < \ldots < T_n < \ldots$$

que nous appellerons la « suite des valeurs » du processus $\{ Y_n^k \}$, et qui est définie par les propriétés suivantes :

$$(a) \qquad P\{ T_1 \geq x \} = G^k(x),$$

$$(b) \qquad P\{ T_{j+1} \geq x + t / T_j = x \} = \frac{G^k(x+t)}{G^k(x+\varepsilon)} \qquad (t > 0).$$

Il est évident que

$$\overline{\lim} \{ Y_{n+1}^k - Y_n^k > \varepsilon \} = \overline{\lim} \{ T_{n+1} - T_n > \varepsilon \}.$$

Mais, d'après (a) et (b), la suite $\{ T_n \}$ a même loi de probabilité que la suite des valeurs du processus $\{ \hat{Y}_n^1 \}$ engendré par le supremum d'un échantillon associé à la f. d. r. $\hat{F}(x) = 1 - G^k(x)$. Or le théorème 1 nous montre que la non-stabilité presque sûre de Y_n^1 implique celle de $\hat{Y}_n^1$, et la propriété étudiée résulte alors du lemme 2.

On déduit immédiatement du corollaire 1 et du lemme 3, le résultat suivant :

Théorème 2. — k *étant un entier positif arbitraire, la suite* Y_n^k *est stable presque sûrement si et seulement si* Y_n^1 *l'est, c'est-à-dire si* $F \in \Phi$.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) O. Barndorff-Nielsen, *Ann. Math. Stat.*, 34, 1963, p. 992.

(2) J. Geffroy, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1215.

(3) J. Geffroy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1154.

(4) J. Geffroy, *Contribution à la théorie des valeurs extrêmes*; *Thèse*, Publ. de l'Inst. de Stat. de l'Univ. de Paris, VII, 3-4, 1958; VIII, 1, 1959.

(*Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS ET CLIMATOLOGIE STATISTIQUE. — *Une classe de processus stochastiques homothétiques à soi; application à la loi climatologique de H. E. Hurst.* Note (*) de M. **Benoit Mandelbrot**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Le domaine séquentiel cumulatif et la loi empirique de Hurst. — X (t) étant une fonction réelle continue du temps t, soit

$$M(t^0, T) = \max_{t^0 \leq t < t^0+T} [X(t) - X(t^0)] - \min_{t^0 \leq t \leq t^0+T} [X(t) - X(t^0)].$$

Cette fonction M sera appelée « domaine séquentiel cumulatif » de X, et elle joue un grand rôle dans l'art de l'ingénieur. Par exemple, certaines méthodes de calcul des barrages sont uniquement basées sur M relatif à $X(t) - X(t^0)$ = quantité d'eau écoulée dans une rivière entre les temps t^0 et t, moins la valeur probable de cet écoulement. Il en résulte que les propriétés empiriques de M ont été très soigneusement étudiées, par Harold Edwin Hurst ([1]). De façon beaucoup plus générale, Hurst a montré que les lois suivantes s'appliquent à quantité de chroniques relatives à la météorologie : chutes d'eau, températures, pressions, épaisseurs des varves, etc.

1° $M(t^0, T)$ est proportionnel à T^H, où H est une constante;

2° H est compris entre 1/2 et 1, et souvent voisin de 3/4.

On sait que H = 1/2 dans le cas où X est le « mouvement brownien » de Bachelier, Wiener et Lévy, et que M est asymptotiquement proportionnel à $T^{1/2}$ pour tous les autres processus stochastiques considérés dans la littérature, dont le deuxième moment est fini ([2]). La découverte de Hurst possède donc un intérêt théorique aussi bien que pratique. On en conclut habituellement que les séries météorologiques ne sont pas stationnaires, même en première approximation, et que la variation de M reflète des changements de climat non encore susceptibles d'analyse probabiliste. Je me propose de montrer qu'il n'en est pas nécessairement ainsi.

2. Fonctions aléatoires homothétiques à soi. — Ce terme va désormais désigner la nouvelle classe de fonctions $X(t)$ définies par la propriété suivante :

Le processus engendrant X est tel qu'il existe une constante H telle que la fonction réduite $T^{-H} X(Th)$ (où $0 \leq h \leq 1$) est régie par une loi indépendante de T (homothétie à soi uniforme) ou tout au moins asymptotiquement indépendante de T (homothétie à soi asymptotique).

Le mouvement brownien est homothétique à soi avec H = 1/2; nous allons le généraliser aux valeurs de H allant de 1/2 à 1 ([3]).

Si X est homothétique à soi, la valeur moyenne du domaine séquentiel cumulatif va satisfaire à la loi empirique de Hurst. De même, la propor-

tionnalité à T^H va également être satisfaite par les valeurs moyennes d'autres mesures de l'écart de $X(t)$, tel l'écart quadratique moyen.

3. Exemple. — Le temps étant discret, posons

$$X'(t) = X(t) - X(t-1),$$

et supposons que $E[X'(t)\,X'(t+v)]$ soit une fonction $C(v)$ de v seul (ce qui exprime que X' est stationnaire du second ordre) et qu'on a

$$\lim_{v \to \infty} C(v)\,(v/v^0)^{2-2H} = 1, \qquad \text{où} \quad -1 < 2H - 2 < 0 \quad \text{et} \quad v^0 > 0.$$

La variance de $X(t^0 + T) - X(t^0)$ étant dans ce cas donnée par

$$TC(0) + 2\sum_{r=1}^{T-1}\sum_{s=1}^{r} C(s),$$

elle se comportera ici asymptotiquement comme T^{2H}. Ceci suggère de former la fonction réduite $T^{-H}[X(t^0 + Th) - X(t^0)]$, et l'on peut effectivement montrer que cette fonction tend en loi vers une limite quand $T \to \infty$. Il s'ensuit que $X(t) - X(t^0)$ est asymptotiquement homothétique à soi.

La condition ci-dessus concernant $C(v)$ est satisfaite si

$$X'(t) = \sum_{s=-\infty}^{t} K(t-s)\,Y'(s),$$

où les variables $Y'(t)$ sont orthogonales et K est un noyau borné tel que $K(s)\,s^{-H+3/2}$ tend vers une limite finie quand $s \to \infty$. Une fonction $X'(t)$ de cette forme constitue une « moyenne mobile » pour laquelle l'effet des « causes » anciennes décroît vers zéro beaucoup plus lentement que dans le cas de $K = \exp(-bs)$, qui est caractéristique des processus markoviens.

4. Processus uniformément homothétiques a soi. — L'homothétie uniforme exige que le temps soit continu, que X soit gaussienne et que la dérivée X' ait une covariance égale à $(v/v^0)^{2H-2}$ pour tout v. Cette covariance est par conséquent infinie pour $v = 0$, et elle ne devient admissible qu'après qu'on ait généralisé la théorie des fonctions aléatoires de façon à admettre le bruit blanc, et par conséquent les covariances telles que $\int_0^1 C(s)\,ds < \infty$.

La covariance $C(v) = (v/v^0)^{2H-2}$ correspond à la moyenne mobile d'un bruit blanc, pondérée par un noyau proportionnel à $s^{H-3/2}$. Il s'agit donc là d'une intégrale fractionnelle du bruit blanc, au sens de Riemann et de Liouville.

Les processus uniformément homothétiques à soi s'obtiennent comme limites pour $\varepsilon = 0$ des processus définis, pour t multiple de ε, par la covariance

$$[v^{2H} - 2(v+\varepsilon)^{2H} + (v+2\varepsilon)^{2H}]\,\varepsilon^{-2}\,(v^0)^{-2H}\,(2H)^{-1}\,(2H-1)^{-1}.$$

Interpolation et extrapolation. Connaissant $X(0) = 0$, $X(T)$ et $E(X) = 0$, la valeur probable conditionnée de $X(t)$ se trouve être telle que

$$E[X(t) \mid X(T)]/X(T) = \frac{1}{2}[\,|t/T|^{2H} + 1 - |1 - t/T|^{2H}],$$

fonction continue et dérivable non linéaire, se continuant pour $t \to \infty$ par une extrapolation proportionnelle à $(t/T)^{2H-1}$. Le même résultat s'applique au cas asymptotiquement homothétique si T est très grand.

5. Spectres absolument continus infinis a l'origine et décomposition de $X(t)$ en une tendance et un terme oscillatoire. — La loi de Hurst est équivalente à l'hypothèse que la densité spectrale $S(\omega)$ de $X'(t)$ se comporte comme $D\omega^{1-2H}$ lorsque ω est petit. Dans ce cas, la densité $S(0)$ est infinie, mais le spectre ne comporte pas de « raie » placée à $\omega = 0$. Du point de vue statistique, étant donné un échantillon de longueur T^0 finie, le spectre empirique ne pourra être distingué de la somme d'une fonction de Dirac à l'origine et d'une fonction égale à $S(\omega)$ pour $\omega > 1/T^0$ et réduite à D/T^{01-2H} en deçà. Ceci équivaut à partager tout échantillon en un terme oscillatoire, et un autre terme, qu'on peut interpréter comme une tendance ou comme expression du « climat ». On paraît ainsi réhabiliter l'hypothèse que $S(0)$ est fini, qui équivaut à ce que C soit absolument intégrable, et aurait conduit à conclure que les écarts et le domaine séquentiel de X sont proportionnels à $T^{1/2}$. En fait, à mesure que T^0 augmente, la tendance doit être réinterprétée comme manifestation d'un nombre toujours croissant de « cycles lents ». En d'autres termes, mon explication de la loi de Hurst équivaut à invoquer le même mécanisme pour les variations lentes du climat et les variations rapides de la précipitation ([4]).

6. Utilisation pratique des processus homothétiques a soi. — L'étude statistique des processus homothétiques à soi a été à peine ébauchée. Il reste à déterminer les lois de distribution des diverses mesures de l'écart de $X(t)$, afin de pouvoir estimer H en connaissance de cause à partir de petits échantillons (les échantillons de Hurst sont extrêmement longs et l'estimation pose donc peu de problèmes).

Il est à craindre que cette étude statistique ne soit très difficile et ne rende nécessaire le recours aux méthodes numériques, telles que la méthode Monte-Carlo. Dans le cas du calcul des barrages, on pourra calculer ainsi la probabilité qu'un barrage de hauteur donnée tombe à sec avant T années. Fort heureusement, le calcul n'aura pas à être refait séparément pour chaque valeur de la hauteur et de T. La propriété d'homothétie à soi permet en effet d'appliquer la méthode classique de l'analyse dimensionnelle : ayant fait le calcul pour $T = 100$ et toute une gamme de hauteurs, on pourra déduire sans peine les probabilités relatives à toute autre valeur de T.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) Hurst, *Trans. Amer. Soc. Civil Eng.*, 116, 1951, p. 770-808; *Proc. Inst. Civil Eng.*, I, 5, 1956, p. 519-590. Pour un résumé de ces travaux, et pour des références concernant les études théoriques antérieures à ma Note, *voir* P. A. P. Moran, *The theory of storage*, J. Wiley, 1959, p. 65.

(2) Cette hypothèse est acceptable dans beaucoup de cas, mais n'a rien d'évident et doit même être abandonnée pour nombre de séries climatologiques. Si on l'abandonne, il devient possible de faire appel à la théorie des variables aléatoires « stables » de Paul Lévy, en paraphrasant certains de mes résultats relatifs aux prix. *Voir* mon *The Variation of certain speculative prices* (*J. Business*, 36, 1963, p. 394-419) reproduit dans *The random character of stock market prices*, anthologie réunie par Paul H. Cootner, éditée par MIT Press, 1964.

(3) Le concept d'homothétie à soi peut également être généralisé à des valeurs de H plus petites que 1/2, mais ceci exige au préalable l'introduction des nouveaux concepts de fonction aléatoire conditionnelle et de stationnarité conditionnelle. *Voir* mon article : *Self-similar error-clusters in communication systems and the concept of conditional stationarity* (*I. E. E. E. Trans. Communication Technology*, COM-12, 1964, p. 155-174), et mon rapport *Self-similar turbulence and non-Wienerian conditional spectra.*

(4) Une étude plus poussée de ces problèmes est faite dans mes rapports *Self-similar random processes and the range* et *Self-similar random processes : extrapolation, interpolation and decay of perturbations.*

(P. O. Box 218,
Yorktown Heights, New-York, U. S. A.)

AUTOMATIQUE. — *Sur un principe du minimum dans le calcul des variations appliqué.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Léopold Escande.

La minimalisation d'une fonctionnelle est équivalente à la minimalisation par exploration d'une fonction auxiliaire ayant les propriétés d'une distance géodésique. Les minimums ainsi obtenus dépendent de la nature de la fonctionnelle et des propriétés des solutions admissibles.

Considérons un processus physique macroscopique dont le critère de performance est décrit par la fonctionnelle réelle

$$(1)\qquad I(y) = \int_{x_0}^{x_1} F(x, y, y')\,dx, \qquad y(x_0) = y_0, \qquad y(x_1) = y_1.$$

Soit C_0 l'espace des fonctions $y(x)$ bornées et continues par morceaux dans le domaine physiquement admissible $G(x, y)$, qui contient les points (x_0, y_0) et (x_1, y_1), et soit C_{10} l'espace des $y(x)$ dont les dérivées premières existent dans G et appartiennent à C_0. Supposons qu'il faut trouver une fonction $y(x) \in C_{10}$ ou $\in C_0$ tel que $I(y)$ prenne la plus petite valeur possible, que nous allons désigner par $\min_y I(y)$. Il suffit de se limiter au cas $\min_y I(y)$, car $\max_y I(y) = -\min_y [-I(y)]$. Le calcul des variations classique [(1), (2), (3)] fournit essentiellement trois alternatives pour traiter le problème formulé ci-dessus : la solution directe, la réduction à un problème aux limites associé à une équation différentielle ordinaire (équation d'Euler), et la réduction à un problème aux limites associé à une équation différentielle partielle (équation de Hamilton-Jacobi). Pour permettre l'interprétation physique des solutions ainsi obtenues résumons brièvement ces trois alternatives.

Solution directe. — Considérons une suite convergente $\{y_n(x)\}$ dont les éléments vérifient les conditions

$$y_n(x) \in C_{10}, \qquad y_n(x_0) = y_0, \qquad y_n(x_1) = y_1, \qquad |I(y_{n+1})| < |I(y_n)| \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

Si la suite $\{I(y_n)\}$ est également convergente et l'on a

$$\lim_{n \to \infty} y_n(x) = \bar{y}(x) \in C_{10} \quad \text{ou} \quad \in C_0, \qquad \bar{y}(x_0) = y_0, \qquad \bar{y}(x_1) = y_1,$$

alors en général $\min_y I(y) = \lim_{n \to \infty} I(y_n) = I(\bar{y})$. La difficulté principale de la solution directe consiste dans le fait qu'on ne connaît pas de méthode systématique et efficace permettant de construire la suite minimale $\{y_n(x)\}$.

Réduction à l'équation d'Euler. — Supposons que la solution $\bar{y}(x)$ de

$$(2)\qquad I(\bar{y}) = \min_y I(y)$$

puisse être considérée comme un élément d'une famille des fonctions voisines d'ordre o et que (1) satisfait au lemme de du Bois-Reymond. Ceci exclut le cas $y(x) \in C_0$. $\bar{y}(x)$ satisfait alors à l'équation différentielle ordinaire

$$(3) \qquad \frac{d}{dx}(F_{y'}) - F_y = 0, \qquad F_{y'} = \frac{\partial F}{\partial y'}, \qquad F_y = \frac{\partial F}{\partial y},$$

et la courbe définie par $\bar{y}(x)$ doit passer par les points (x_0, y_0) et (x_1, y_1). Pour déterminer $\bar{y}(x)$, il faut d'abord résoudre (3) et parmi les solutions $y(x) \in C_{10}$ qui passent par les points (x_0, y_0), (x_1, y_1) il faut ensuite choisir celle qui rend $I(y)$ un minimum absolu.

Excluant le cas pratiquement très rare où (3) peut être intégré sous forme explicite, la difficulté de la réduction à une équation d'Euler réside dans le fait qu'on connaît pas de méthode systématique et efficace permettant de déterminer les solutions particulières de (3) qui passent par les points (x_0, y_0) (x_1, y_1).

Réduction à l'équation de Hamilton-Jacobi. — Soit $(x, y) \in G$ un point sur la solution $\bar{y}(x)$ de (2), situé entre les points (x_0, y_0) et (x_1, y_1).

Considérant $\bar{y}(x)$ comme une géodésique associée à la fonctionnelle (1), on montre que la distance géodésique séparant (x_0, y_0) et (x_1, y_1) peut s'exprimer au moyen d'une fonction $S(x, y)$ qui satisfait à l'équation différentielle partielle

$$(4) \qquad u + H(x, y, v) = 0, \qquad u = \frac{\partial S}{\partial x}, \qquad v = \frac{\partial S}{\partial y},$$

où $H(x, u, v)$ est une fonction fixée par la forme de $F(x, y, y')$. Si l'on mesure les distances géodésiques à partir du point (x_1, y_1) on peut associer à (4) les conditions aux limites

$$(5) \qquad S(x_1, y_1) = 0,$$

$$(5\,a) \qquad S(x_0, y_0) = \min_y I(y).$$

Les courbes $\bar{y}(x)$ et $S(x, y) = \text{Cte}$ étant transversales, connaissant $S(x, y)$ on connaît en principe aussi $\bar{y}(x)$.

La difficulté principale de la réduction à l'équation de Hamilton-Jacobi consiste dans le fait que (5 a) est inconnu et qu'en général (5) est insuffisant pour spécifier complètement une solution particulière de (4). En effet, (4) constitue un problème correctement posé au sens d'Hadamard lorsque les conditions aux limites sont du type de Cauchy ([4]), par exemple, lorsque les valeurs de $S(x, y)$ sont données sur une courbe admissible $g(x, y) = 0$.

Supposons que $g(x, y) = 0$ passe par le point (x_1, y_1). On connaît alors en ce point la dérivée $\partial S/\partial \tau$, où τ est la tangente à $g(x, y) = 0$. Puisque $\partial S/\partial \tau$ peut s'exprimer au moyen de u et v, la connaissance de $\partial S/\partial \tau$ est équivalente, compte tenu de (4), à la connaissance de u et v. Or, connaissant $y(x_1)$, $S(x_1, y_1)$, $u(x_1, y_1) = u_1$, $v(x_1, y_1) = v_1$ on peut déterminer les valeurs de y, S, u et v sur la courbe transversale à $g(x, y) = 0$ qui

passe par (x_1, y_1). Il suffit pour cela d'intégrer dans G le système d'équations différentielles ordinaires

$$\text{(6)} \qquad \frac{dy}{dx} = \frac{\partial H}{\partial v}, \qquad \frac{\partial S}{\partial x} = u + v\frac{\partial H}{\partial v}, \qquad \frac{du}{dx} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \qquad \frac{dv}{dv} = -\frac{\partial H}{\partial y},$$

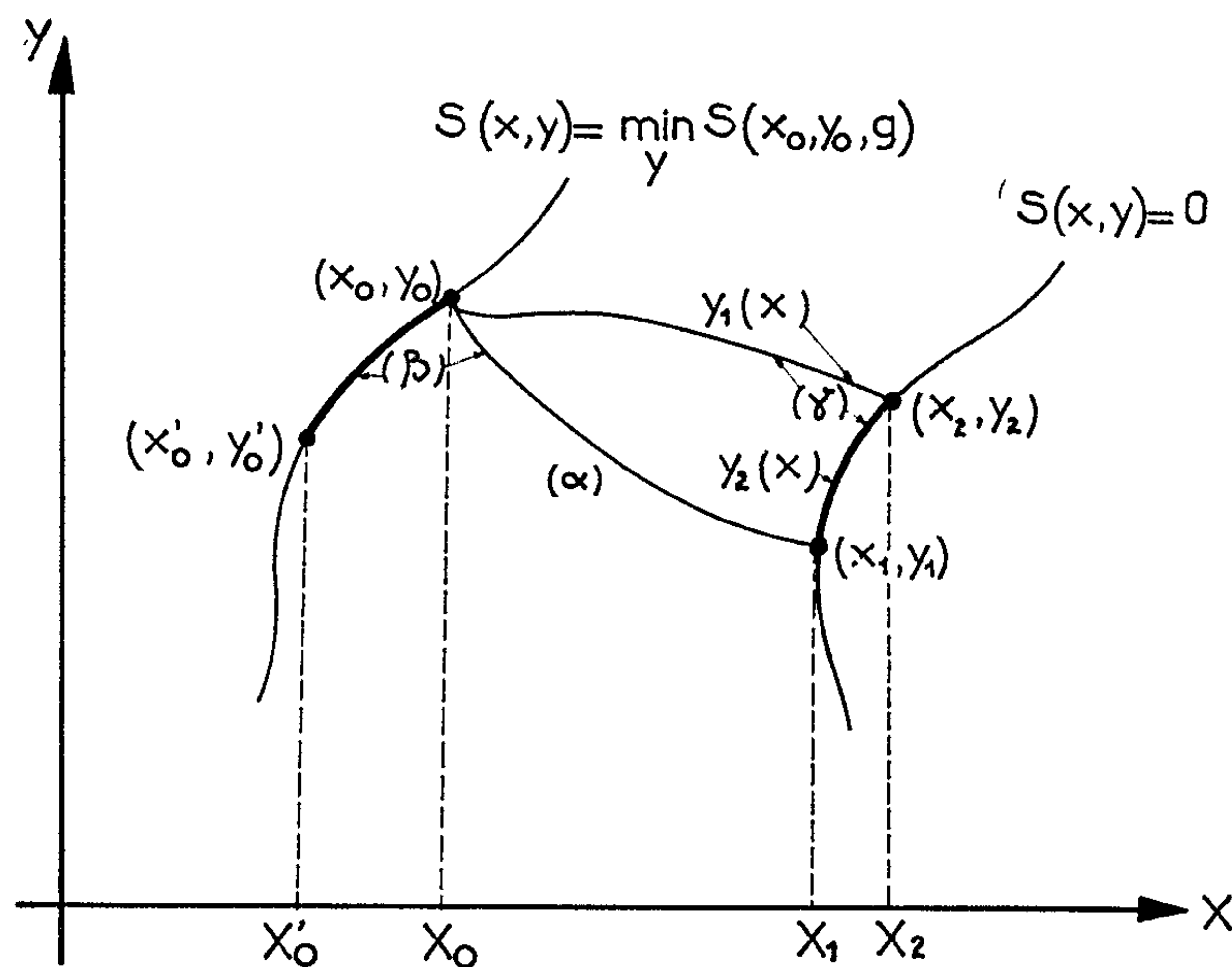
avec les conditions initiales

$$y(x_1) = y_1, \qquad S(x_1) = 0, \qquad u(x_1) = u_1, \qquad v(x_1) = v_1 \quad (^1).$$

Or, lorsqu'on veut minimaliser (1) au moyen de (4), (5) on ne connaît pas $\partial S/\partial x$ et $\partial S/\partial y$ en (x_1, y_1) d'une façon explicite. Les valeurs de ces dérivées sont fixées implicitement par (5 a), c'est-à-dire par la condition que $I(y)$ doit avoir la plus petite valeur possible sur la géodésique $y(x)$ qui relie (x_1, y_1) à (x_0, y_0). Désignons par $S(x, y, g)$ la solution de (4), (5) pour un choix concret admissible de $g(x, y) = 0$ et de S sur g. La solution du problème de minimalisation de (1) s'exprime alors au moyen de l'équation fonctionnelle

$$\text{(7)} \qquad S(x_0, y_0) = \min_g S(x_0, y_0, g),$$

où l'opération $\min_g$ doit s'effectuer de la même manière que $\min_y$ dans (2).



Notons que l'idée exprimée par le « principe du minimum » (7) est connue depuis fort longtemps, car elle est contenue dans la relation liant les principes de Fermat et de Huyghens.

Montrons maintenant qu'en général (7) ne fixe pas la solution de (2) d'une façon unique. Pour obtenir l'unicité, il faut restreindre davantage les fonctions admissibles $y(x)$ et il faut spécifier le sens dans lequel doit être interprétée l'intégrale dans (1).

Supposons d'abord que les $y(x) \in C_{10}$ dans G_0 : $x_0 \leqq x \leqq x_1$ et qu'elles sont des fonctions uniformes dans cet intervalle (à une valeur de x correspond une seule valeur de y). Supposons en plus que l'intégrale dans (1) soit une intégrale de Riemann. Puisque la distance géodésique ne varie pas lorsqu'on se déplace sur une courbe $S(x, y) = \text{Cte}$, l'extrémale $\bar{y}(x)$, définie implicitement par (7) et vérifiant (2) peut passer directement du point initial (x_0, y_0) au point final (x_1, y_1) (exemple : courbe α, *fig.*), ou encore elle peut y passer indirectement en empruntant certains segments des courbes $S(x, y) = \text{Cte}$ [exemple : courbe β, *fig.*, point initial (x'_0, y'_0), point final (x_1, y_1)].

Supposons maintenant que les fonctions $y(x) \in C_{10}$ puissent être multiformes (à une valeur de x correspond plus d'une valeur de y). La non-uniformité peut se produire, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur de G_0. Insistons sur le fait que dans l'énoncé du problème (2), rien n'exclut le passage de $\bar{y}(x)$ du point initial (x_0, y_0) au point final (x_1, y_1) par l'intermédiaire d'un point $(x_2, y_2) \in G$ dont l'abscisse x_2 est en dehors de G_0 (exemple : courbe γ, *figure*). Si l'intégrale dans (1) est une intégrale au sens de Riemann, elle doit être alors considérée comme la somme des intégrales sur chaque segment où $y(x)$ est uniforme. Par exemple, dans le cas de la courbe γ (*fig.*) on doit écrire

$$I(y) = \int_{x_0}^{x_2} F(x, y_1, \dot{y}_1)\, dx + \int_{x_2}^{x_1} F(x, y_2, \dot{y}_2)\, dx.$$

Si l'intégrale dans (1) est une intégrale curviligne, il est même complètement illogique d'exclure les $y(x)$ multiformes lorsque x est considéré comme une variable indépendante, car au moyen d'une représentation paramétrique convenablement choisie $I[y(x)]$ se transforme d'une façon invariante en $I[x(s), y(s)]$, où $x = x(s)$, $y = y(s)$ sont des fonctions uniformes de la variable indépendante s.

Nous examinerons la relation qui existe entre l'équation fonctionnelle (7) et l'équation fonctionnelle de la programmation dynamique dans une Note ultérieure. Nous fournirons également un exemple illustrant la non-unicité des solutions de (7).

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) J. HADAMARD, *Leçons sur le calcul des variations*, Paris, 1910.
(2) O. BOLZA, *Vorlesungen über Variations rechnung*, Berlin-Leipzig, 1910.
(3) G. A. BLISS, *Calculus of variations*, Chicago, 1924.
(4) R. COURANT et D. HILBERT, *Methoden der Mathematischen Physik*, Berlin, 1937, t. 2, chap. 2.

(*Laboratoire de Génie électrique*, 2, *rue Camichel*, *Toulouse* et *Université Laval*, *Québec*, *Canada*.)

ASTROPHYSIQUE. — *Un nouveau montage spectrographique.* Note (*) de M. **André Baranne**, transmise par M. Charles Fehrenbach.

Un miroir de champ sphérique conjugue l'ouverture de la chambre photographique avec le système dispersif sur lequel se forme l'image du grand miroir du télescope. Il n'y a pas diaphragmation pour aucun point du champ.
L'ouverture des chambres est l'ouverture efficace.

Dans un spectrographe astronomique, le système dispersif est placé au voisinage du foyer du collimateur (image d'une pupille d'entrée très éloignée). La chambre photographique travaille avec un diamètre d'ouverture qui est celui du collimateur. En fait, si on limitait ainsi le diamètre d'ouverture de la chambre, le champ de pleine lumière serait nul. On construit donc des chambres plus ouvertes, qui ne servent qu'à éviter la diaphragmation des faisceaux hors de l'axe, et l'on place ces chambres le plus près possible du réseau. Cet inconvénient disparaîtrait si l'ouverture de la chambre coïncidait avec le réseau, c'est-à-dire avec la pupille.

Un tel montage est pratiquement irréalisable à cause de la nécessité du libre passage du faisceau incident sur le réseau et à cause de l'encombrement mécanique de la chambre elle-même.

On peut tourner ces difficultés de la manière suivante : dans un montage de Littrow, nous recevons l'image dispersée de la fente sur un miroir de champ (collecteur) et nous reprendrons cette image par une chambre travaillant avec un grandissement inférieur à l'unité. La pupille d'entrée étant projetée sur l'ensemble collimateur-appareil dispersif par une lentille de champ disposée dans le plan de la fente, le miroir collecteur formera alors l'image du collimateur sur la pupille d'entrée de la chambre.

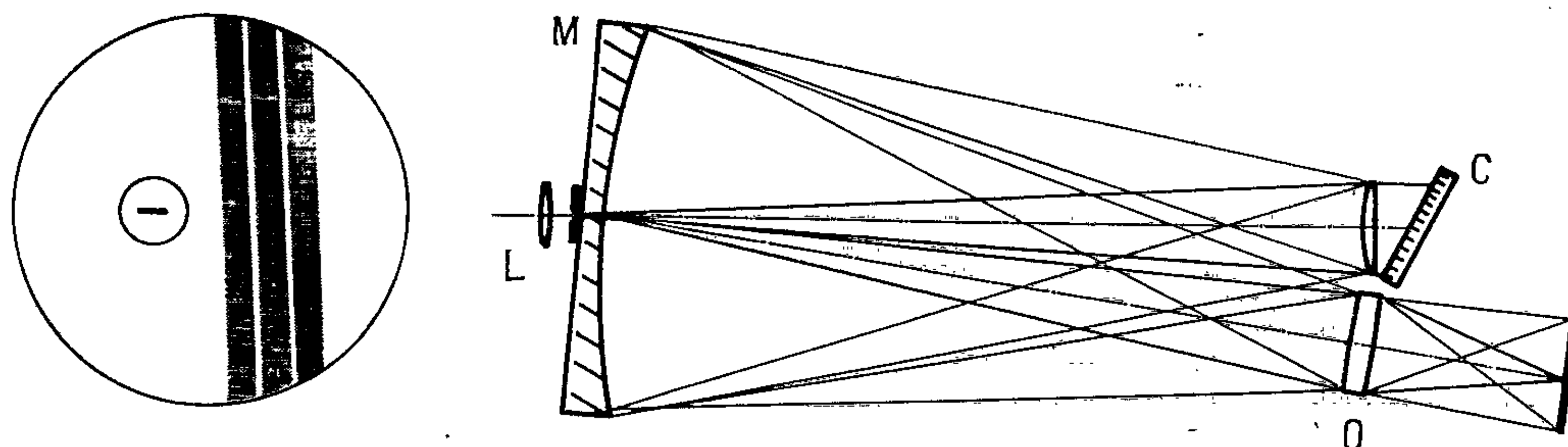


Fig. 1.
A gauche, vue de face du collecteur.
Le libre passage du faisceau incident se fait à travers le trou excentré.
M, miroir de champ collecteur; C, ensemble collimateur-réseau-prisme à champ normal; O, objectif de chambre; M, lentille de champ.

Dans la réalisation pratique d'un tel montage, il faut évidemment dépointer la lentille de champ et le miroir collecteur pour que le spectre ne soit pas affecté de leurs défauts de surface et pour que le spectre primaire ne se forme pas sur la fente elle-même.

L'avantage majeur de cette solution réside donc dans le fait qu'il n'y a pas diaphragmation en aucun point du champ quelles que soient la hauteur de fente utilisée et la longueur d'onde. Le champ n'est limité que par les dimensions du miroir collecteur et les performances de la chambre.

Plusieurs possibilités intéressantes peuvent être étudiées :

Cas d'une utilisation à faible ouverture. — A $f/30$, par exemple, lentille de champ et collimateur ne seront que des lentilles de meilleure forme. Le miroir collecteur peut avoir, comme rayon de courbure, la focale de ces lentilles (aplanétisme des pupilles). L'inclinaison naturelle du spectre primaire permet à ce miroir d'éloigner suffisamment les deux faisceaux.

Exemple : réseau, 127 × 254 mm; 300 t/mm; blaze = 63°45'.
Focales collimateur et lentille de champ : 3810 mm.
Définition du récepteur : 25 μ.

Focales utilisées (mm).	Dispersions obtenues à 5 000 Å (A/mm).	Fente (μ).
127	10	750
1270	1	75

(Dans ce cas, un prisme à champ normal entre collimateur et réseau séparerait les différents ordres.)

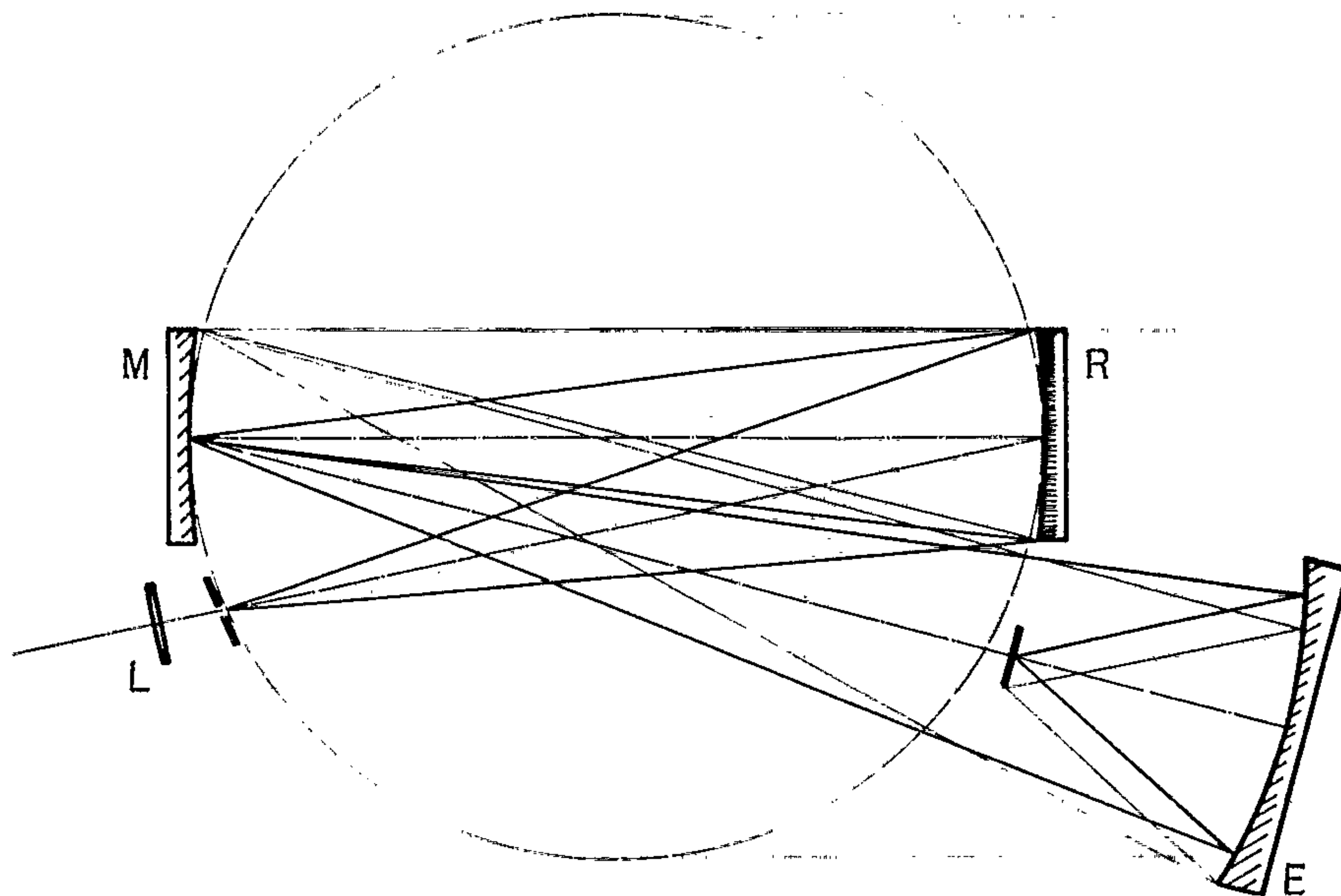


Fig. 2.
M, miroir de champ collecteur; R, réseau concave collimateur;
E, miroir de chambre elliptique; L, lentille de champ (fluorure de lithium).

Avec quelques transformations, le montage peut être utilisé à d'autres fins :

— spectrographie sans fente avec ou sans retournement du réseau (réseau ou prisme objectif);

— photométrie simultanée en plusieurs couleurs de bandes spectrales larges ou étroites (décomposer le miroir collecteur en plusieurs miroirs renvoyant dans des azimuts différents, sur des cellules différentes, les bandes spectrales choisies). Une dispersion primaire suffisante devra rendre insensible la fluctuation de l'étoile dans la fente;

— spectrographie ultraviolette dans le cas d'un petit champ et d'une faible ouverture (utilisation d'un miroir de chambre elliptique, d'un réseau concave d'une lentille de champ en fluorure de lithium, par exemple).

Notons que si, dans ce cas, le miroir redresse exactement le champ, l'emploi d'un miroir catadioptrique à une certaine distance du spectre primaire, permettra toujours de compenser courbure et astigmatisme du système (*fig.* 2).

— spectrographie à caméra électronique. Nous avons prévu plus particulièrement la construction d'un spectrographe destiné à la caméra électronique. La focale du collimateur serait de 1500 mm, la partie striée du réseau utilisée de 50 mm de hauteur. Comme la mise en place du réseau

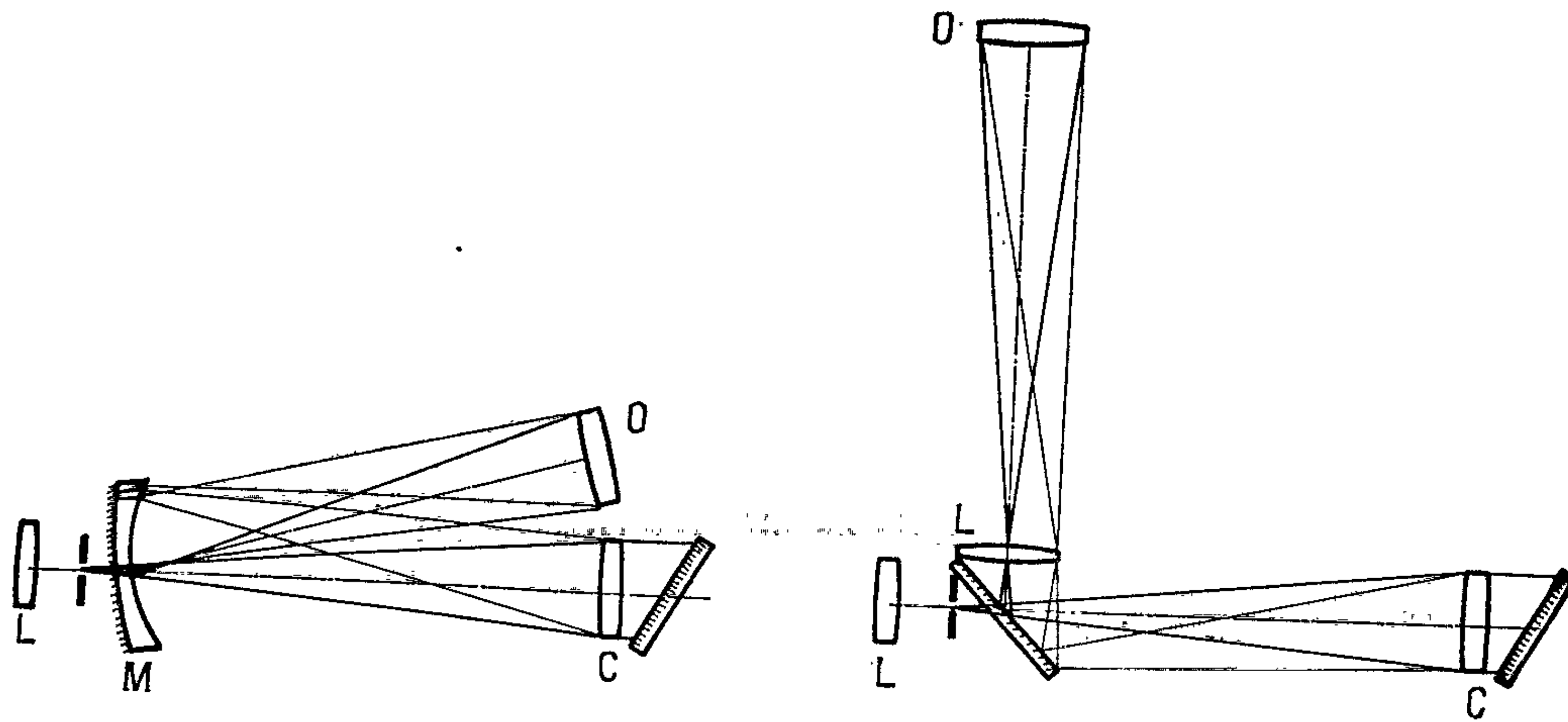


Fig. 3 et 4.
L ou M, objectifs de champ; C, objectifs collimateurs; O, objectifs de chambre.

et celle de la chambre sont peu sensibles aux excentrements, si le grandissement est élevé, on peut facilement mettre en œuvre d'autres chambres et d'autres réseaux. Nous adapterons l'objectif de chambre sur la caméra électronique, nous monterons cet ensemble sur le reste du spectrographe; si l'on a un grandissement γ égal à 10, une ouverture image égale à 3, on voit qu'une mise en place à 3/10 de millimètre près correspond à un élargissement de l'image à 1 μ, ce qui est tout à fait convenable.

Cas d'une utilisation à grande ouverture ($f/5$). — Nous n'avons pas fait de calcul précis, mais il n'est pas exclu que le calcul optique de telles combinaisons donne de bons résultats. Le miroir collecteur peut être catadioptrique (*fig.* 3) ou remplacé éventuellement par une combinaison miroir plan-objectif de champ (*fig.* 4).

En gardant le même réseau que précédemment, le même tirage image, l'effet de turbulence étant 6 fois plus petit, la fente peut être 6 fois plus étroite. Nous obtiendrons une dispersion de 10 A/mm pour une fente d'entrée de 125 μ.

(*Observatoire de Marseille* et *Observatoire de Haute Provence*.)

ASTROPHYSIQUE. — *Une galaxie exceptionnelle :* NGC 2685. Note (*) de Mlle **Marie-Hélène Demoulin**, transmise par M. Charles Fehrenbach.

Les spectres pris au télescope de 193 cm de diamètre de l'Observatoire de Haute Provence montrent que la galaxie tourne autour de son grand axe apparent et que les spires tournent plus lentement que si elles étaient rigidement liées au corps principal de la galaxie.

La galaxie NGC 2685 est probablement la galaxie la plus extraordinaire du catalogue Shapley Ames (1). Elle se compose d'un corps brillant amorphe dont la forme rappelle celle d'un fuseau et de spires qui semblent entourer la zone centrale et la moitié nord-est du fuseau; ces spires sont jalonnées de globules. Des descriptions détaillées accompagnées de photographies ont déjà été publiées [(1), (2)]; il faut ajouter à ces descriptions que les spires sont plus distinctes sur les plaques II*a*0 que sur les plaques 103*a*E et que des photographies à courte pose montrent que le centre de la galaxie est occupé par un noyau très brillant de forme allongée; le grand axe de ce noyau est le grand axe apparent de la galaxie sur les photographies à pose plus longue.

NGC 2685 est de type SOpec dans la classification de Hubble; sa magnitude photographique totale et son indice de couleur sont respectivement 12,04 et 0,66 (3); sa vitesse radiale corrigée du mouvement de la terre est 884 km/s et son spectre est de type G 5 à émission (4).

Quatre spectres de NGC 2685 ont été pris avec un nouveau spectrographe installé au foyer Newton du télescope de 193 cm de diamètre de l'Observatoire de Haute Provence :

— ouverture relative du spectrographe : 0,5;
— dispersion : 270 Å/mm;
— domaine spectral : 3 500-5 100 Å.

Le numéro de référence, la durée de pose, la position de la fente, sont indiqués pour chaque spectre dans le tableau suivant :

Numéro du spectre.	Durée de pose (h).	Position de la fente.
019	3,5	Fente sur le grand axe angle de position 35°
048	7	Fente sur l'étoile à 200″ Sud-Est du centre de la galaxie, angle de position 133°
050	6	Id.
051	7	Fente sur l'étoile à 100″ Ouest du centre de la galaxie, angle de position 103°

Les quatre spectres montrent, outre les raies H et K, le doublet de [OII] à 3 727 Å, non résolu. Sur 019, l'émission monochromatique n'est visible qu'au centre même du fuseau et sur un très faible prolongement au Sud-

Ouest du centre. Sur les trois autres spectres, l'émission [OII] est forte jusqu'à une distance du centre à peu près égale à 18″; elle dépasse légèrement de part et d'autre du continuum central; au-delà, elle est faible, puis montre un net renforcement au niveau des spires, là où la fente traverse plusieurs des globules les plus brillants (régions désignées par A, B, C et D sur la photographie); un faible continuum est émis par la zone située entre les spires et le fuseau, son renforcement au niveau des régions A, B, C, D est moins accusé que celui de la raie [OII]. L'émission monochromatique issue des globules est donc beaucoup plus intense que celle issue de la matière qui les entoure et le rapport émission de [OII] émission continue, paraît plus grand à l'intérieur des globules qu'à l'extérieur. Par conséquent les globules contiennent vraisemblablement beaucoup plus de gaz émissifs que la matière qui les entoure.

Sur 048, 050, 051 (pour lesquels la fente était quasi perpendiculaire au grand axe) les raies [OII], H, K apparaissent par simple examen à l'œil, inclinées et rectilignes dans le fuseau; l'émission [OII] issue de A, B et C ne se trouve pas dans le prolongement de l'émission issue du fuseau mais indique que A, B, C tournent plus lentement que s'ils étaient rigidement liés à l'équateur du fuseau. Sur 019, [OII], H et K apparaissent aussi, faiblement inclinées, ce qui confirme qualitativement le résultat de Humason ([5]).

Mesures. — Les raies H et K sur tous les spectres et la raie [OII] sur 019 ont été mesurées à 10″ de part et d'autre du centre de la galaxie. Sur 048, 050 et 051, [OII] a été mesurée à 15″ de part et d'autre du centre de la galaxie et aux renforcements correspondant aux régions A, B et C.

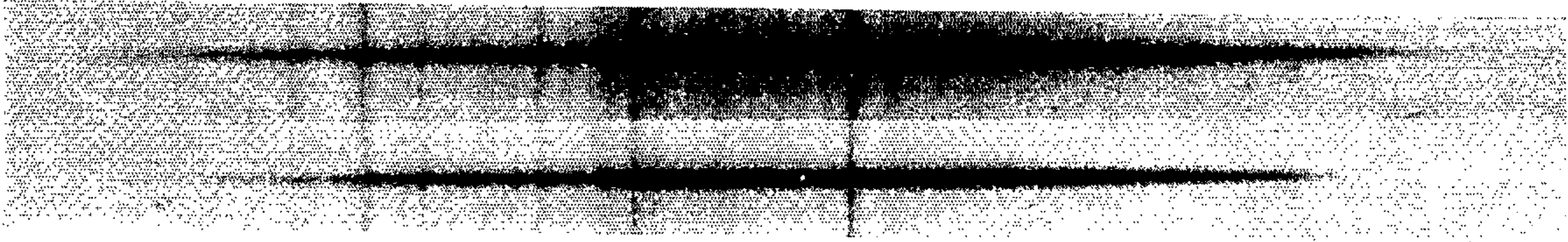
Sur chacun des spectres l'inclinaison de [OII], H et K est la même; la longueur sur laquelle elle a été mesurée et la variation de vitesse qu'elle met en évidence se trouvent dans le tableau ci-dessous :

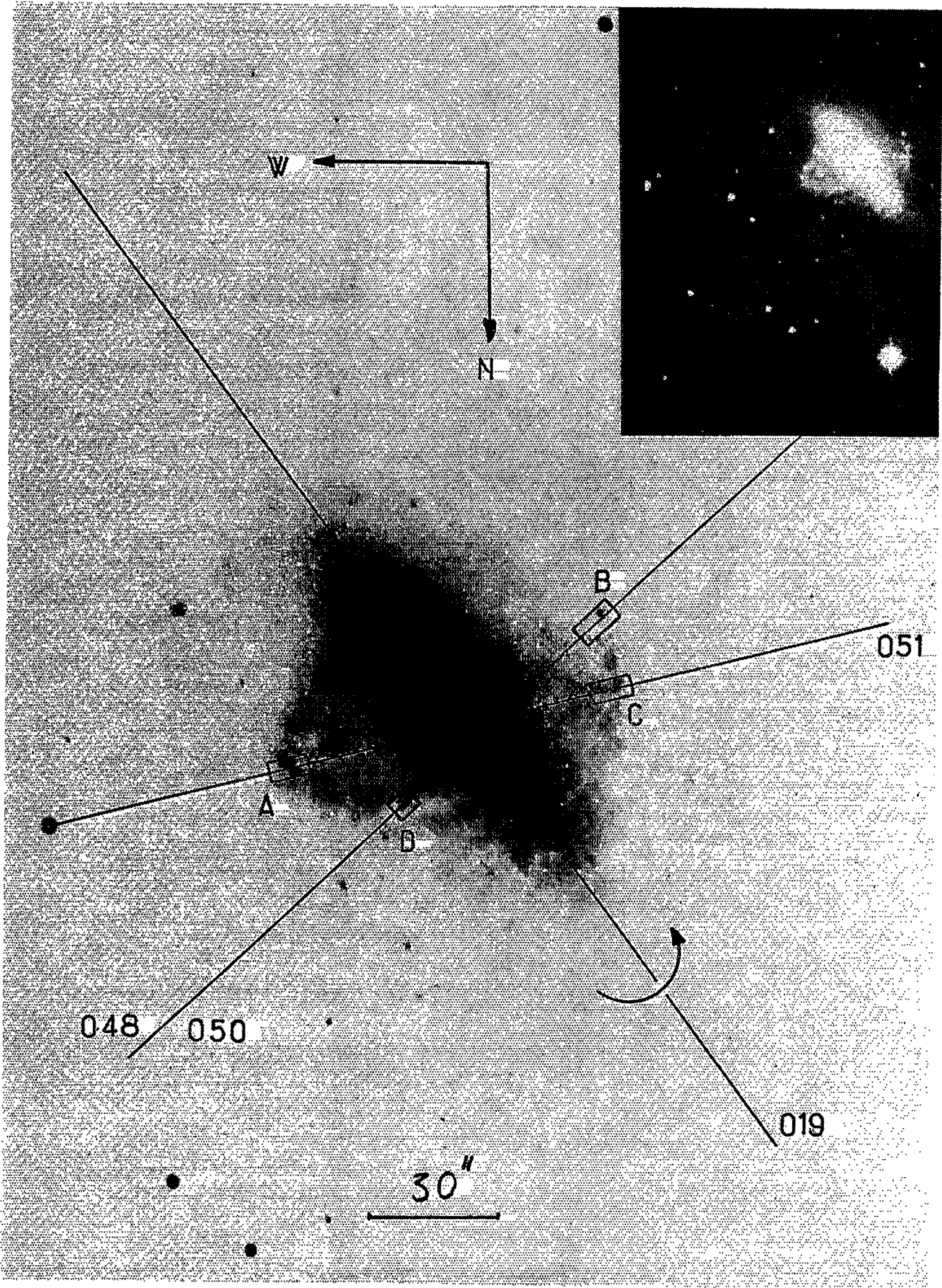
Spectre.	Longueur mesurable en secondes d'arc.	Variation de vitesse en km/s par seconde d'arc (à 20 % près).
019	20	1,7
048, 050	30	5
051	30	6

D'après nos mesures la vitesse radiale par rapport au Soleil est (910 ± 30) km/s et par rapport au centre de notre galaxie sa valeur

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Tirages à fort et faible contraste de 051.
Reproduction des photographies de NGC 2685 du Hubble Atlas of Galaxies sur laquelle sont indiquées les positions de la fente pour chaque spectre.


[O II]
K H
Hg 4358 A


W
N
B
051
C
A
D
048
050
019
30"

est 990 km/s ce qui indique une distance de 10 Mpc en prenant 100 km/s par mégaparsec comme valeur de la constante de Hubble ([6]). La distance au centre en secondes d'arc et en parsecs, la vitesse par rapport au centre et la « période de rotation » en années, des régions A, B et C se trouvent dans le tableau suivant :

	Distance au centre		Vitesse	Période
	en secondes d'arc.	en parsecs.	(km/s).	en années.
A	44	2 200	−200	67.10^6
B	34	1 700	+120	85. »
C	37	1 800	+130	85. »

Erreur sur les vitesses estimées à 30 km/s.

Le nuage émissif central a 1450 pc de diamètre et sa « période de rotation » est 50.10^6 ans.

Si l'on suppose que les spires sont quasi circulaires et axées sur l'axe de révolution, on peut calculer l'inclinaison de la galaxie sur le ciel à l'aide de l'arc de spire très net situé au Nord-Ouest du centre; l'inclinaison de l'axe de révolution sur la ligne de vue est 65°. Dans cette hypothèse, il faut diviser par 0,87 les vitesses de rotation données plus haut.

Conclusion. — La galaxie NGC 2685 a un aspect si bizarre qu'il est difficile de la comparer à une autre galaxie sauf peut-être à M 82 qui est constituée d'un corps principal brillant et de filaments perpendiculaires au grand axe du corps principal. Dans le cas de M 82 on pense [([7]), ([8]), ([9])] que l'inclinaison des raies d'émission des spectres pris perpendiculairement au grand axe s'explique par une éjection de gaz par suite d'une explosion au centre de la galaxie. Dans le cas du fuseau de NGC 2685 toutes les raies des spectres pris quasi perpendiculairement au grand axe sont inclinées, qu'elles soient en émission ou en absorption; dans ce cas l'explication la plus simple est que les étoiles et le gaz, au moins dans la zone équatoriale du fuseau, tournent ensemble autour du grand axe apparent, comme on l'a suggéré ci-dessus. De plus, le grand axe lui-même, n'est pas fixe mais semble tourner autour du centre de la galaxie comme si le fuseau était animé d'un mouvement de précession.

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) A. R. SANDAGE, *The Hubble Atlas of Galaxies*, Washington, D. C. Carnegie Institution of Washington, 1961.
([2]) E. M. BURBIDGE et G. R. BURBIDGE, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 20.
([3]) E. HOLMBERG, *Medd. Lund.*, série II, n° 136, 1958.
([4]) M. L. HUMASON, N. U. MAYALL et A. R. SANDAGE, *Ap. J.*, 61, 1956, p. 97.
([5]) M. L. HUMASON, *Annual Report of the Director of the Mount-Wilson Observatory*, 1939.
([6]) A. R. SANDAGE, *The Distance Scale* (*Proc. I. A. U. Symposium*, n° 15, New-York, Macmillan Co., 1962, p. 359).
([7]) C. R. LYNDS et A. R. SANDAGE, *Ap. J.*, 137, 1964, p. 1005.
([8]) R. DUFLOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6343.
([9]) E. M. BURBIDGE et G. R. BURBIDGE, *Ap. J.*, 140, 1964, p. 942.

(*Observatoire de Marseille* et *Observatoire de Haute Provence.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Théorèmes d'existence et d'unicité pour un fluide thermodynamique relativiste.* Note (*) de M. **André Lichnerowicz**, Membre de l'Académie.

Extension à un fluide thermodynamique relativiste au sens de Taub (1) des théorèmes d'existence et d'unicité du problème de Cauchy établis par Mme Choquet-Bruhat (2). Cas d'un fluide chargé de conductivité nulle.

1. Pour établir les théorèmes cherchés, nous utilisons (2) un résultat de Jean Leray (3) relatif aux systèmes hyperboliques (4). Sur une variété différentiable V_n de classe suffisamment grande, soit $A(x, \partial) = \{ a_\tau(x, \partial) \}$ $(\tau = 1, \ldots, p)$ une matrice diagonale $p \times p$, dépendant différentiablement de $x \in V_n$, dont l'élément a_τ est un opérateur différentiel d'ordre $m(\tau)$. La matrice A est *hyperbolique en* x si les a_τ sont hyperboliques et si l'intersection $\Gamma_x^+(A) = \bigcap_\tau \Gamma_x^+(a_\tau)$ des demi-cônes convexes associés aux a_τ a un intérieur non vide. Soit Ω un domaine de V_n. La matrice A est *hyperbolique dans* Ω si elle est hyperbolique en chaque point de Ω et si l'ensemble des chemins de Ω, temporels relativement à $\Gamma_x^+(A)$ et joignant deux points $x, x' \in \Omega$ est compact ou vide.

Nous envisageons les systèmes à l'inconnue $U = \{ u_\sigma \}$ $(\sigma = 1, \ldots, p)$ de la forme

$$A(x, U, \partial)\, U = B(x, U), \tag{1}$$

où $A(x, U, \partial) = \{ a_\tau(x, U, \partial) \}$ est diagonale et où $B(x, U) = \{ b_\tau(x, U) \}$. Pour préciser les hypothèses faites sur les a_τ et b_τ, on associe à chaque inconnue u_σ un indice entier $s(\sigma)$ et à chaque équation τ un indice entier $t(\tau)$ tels que $m(\tau) = s(\tau) - s(\tau) + 1$. Les b_τ et les coefficients des a_τ sont des fonctions suffisamment régulières de x, des u_σ et de leurs dérivées d'ordre $\leq s(\sigma) - t(\tau)$, [pour $s(\sigma) - t(\tau) < 0$, elles sont indépendantes de u_σ].

Soit $\Sigma(x^0 = 0)$ une hypersurface régulière locale de V_n. Si, pour les données de Cauchy envisagées, A est hyperbolique et Σ spatiale relativement à $\Gamma_x^+(A)$, le problème de Cauchy admet, pour ces données de Cauchy supposées suffisamment régulières (existence de dérivées localement de carrés intégrables jusqu'à un ordre suffisant) une solution unique.

2. Soit V_4 l'espace-temps de la Relativité générale. Considérons dans V_4 *un fluide parfait thermodynamique*, de tenseur d'énergie

$$T_{\alpha\beta} = \left(\rho + \frac{p}{c^2}\right) u_\alpha u_\beta - \frac{p}{c^2} g_{\alpha\beta},$$

où ρ est la densité énergétique propre, p la pression et u_α le vecteur vitesse unitaire. Posons, selon Taub,

$$\rho = r\left(1 + \frac{\varepsilon}{c^2}\right),$$

où r est la densité matérielle propre du fluide et ε son énergie interne spécifique. L'enthalpie spécifique du fluide est alors $i = \varepsilon + p/r$. A cette enthalpie, nous substituons « *l'indice* » du fluide défini par

$$f = 1 + \frac{i}{c^2}$$

de telle sorte que

$$T_{\alpha\beta} = rfu_\alpha u_\beta - \frac{p}{c^2} g_{\alpha\beta}.$$

La température propre T du fluide et son *entropie spécifique* S peuvent être définies par la relation différentielle

$$T\, dS = d\varepsilon + p\, d\left(\frac{1}{r}\right) = di - \frac{dp}{r}.$$

Il en résulte

$$dp = c^2 r\, df - r T\, dS.$$

Nous adoptons comme variables thermodynamiques f et S ; r est considérée comme une fonction donnée $r(f, S)$ de ces variables, fonction décrivant la structure interne du fluide. L'équation de continuité [5] $u^\alpha \nabla_\rho T^\rho{}_\alpha = 0$ s'écrit

$$(2) \qquad f \nabla_\alpha (r u^\alpha) + \frac{1}{c^2} r T u^\alpha \partial_\alpha S = 0.$$

Il en résulte qu'*il est équivalent de postuler que le mouvement est adiabatique* ($u^\alpha \partial_\alpha S = 0$) *ou que r est conservative* $[\nabla_\alpha (r u^\alpha) = 0]$. C'est ce que nous postulerons dans la suite.

3. Étudions le problème de Cauchy pour le système fondamental de l'hydrodynamique relativiste

$$(I) \qquad S_{\alpha\beta} = \chi\left(rfu_\alpha u_\beta - \frac{p}{c^2} g_{\alpha\beta}\right) \qquad u^\alpha \partial_\alpha S = 0,$$

où $S_{\alpha\beta}$ est le tenseur d'Einstein. Sur l'hypersurface $\Sigma(x^0 = 0)$, les données de Cauchy sont les potentiels de gravitation $g_{\alpha\beta}$ et leurs dérivées premières ainsi que S.

Si $F^\rho = g^{\alpha\beta}\Gamma^\rho_{\alpha\beta}$ (premiers membres des conditions d'harmonicité), les solutions de (I) écrites en coordonnées harmoniques, coïncident avec les solutions de

$$(II) \qquad R^{(h)}_{\alpha\beta} = \chi\left\{ rfu_\alpha u_\beta - \frac{1}{2}\left(rf - \frac{2p}{c^2}\right) g_{\alpha\beta}\right\}, \qquad \nabla_\alpha T^\alpha{}_\beta = 0, \qquad u^\alpha \partial_\alpha S = 0$$

qui vérifient $F^\rho = 0$ et $S^0_\alpha = \chi T^0_\alpha$ sur Σ; $R^{(h)}_{\alpha\beta}$ désigne ici une expression de la forme ([6])

$$R^{(h)}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} g^{\lambda\mu}\, \partial_{\lambda\mu} g_{\alpha\beta} + P_{\alpha\beta}(1 \text{ en } g_{\lambda\mu})$$

à quoi se réduit le tenseur de Ricci en coordonnées harmoniques.

Introduisons le *vecteur-courant* $C^\alpha = f u^\alpha$ et le *tenseur-tourbillon* $\Omega_{\alpha\beta} = \partial_\alpha C_\beta - \partial_\beta C_\alpha$. Celui-ci vérifie, en vertu des équations aux lignes de courant, les *équations de Helmholtz relativistes* :

$$C^\rho \nabla_\rho \Omega_{\alpha\beta} + \nabla_\alpha C^\rho \Omega_{\rho\beta} + \nabla_\beta C^\rho \Omega_{\alpha\rho} = -\frac{1}{c^2}[\partial_\alpha (Tf)\, \partial_\beta S - \partial_\beta (Tf)\, \partial_\alpha S].$$

Toute solution de (II), avec les données initiales choisies, est solution du système (III) aux inconnues $g_{\alpha\beta}$, S, $\Omega_{\alpha\beta}$, C^α défini par

$$(\text{III}_1) \qquad R^{(h)}_{\alpha\beta} = \chi \left\{ r \frac{C_\alpha C_\beta}{f} - \frac{1}{2}\left(rf - \frac{2p}{c^2}\right) g_{\alpha\beta} \right\};$$

$$(\text{III}_2) \qquad C^\alpha \partial_\alpha S = 0$$

par les équations d'Helmholtz qui sont de la forme

$$(\text{III}_3) \qquad C^\rho \partial_\rho \Omega_{\alpha\beta} = Q_{\alpha\beta}(1 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en S},\ 0 \text{ en } \Omega_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } C^\lambda)$$

et par les équations déduites des relations liant courant et tourbillon par dérivation le long des lignes de courant

$$(\text{III}_4) \quad C^\rho \left\{ g^{\lambda\mu} - \left(1 - \frac{fr'_f}{r}\right) \frac{C^\lambda C^\mu}{f^2} \right\} \partial_{\lambda\mu\rho} C^\alpha = M^\alpha (3 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 2 \text{ en S},\ 1 \text{ en } \Omega_{\lambda\mu},\ 2 \text{ en } C^\lambda),$$

où f, et par suite r, p, sont considérés comme des fonctions des $g_{\lambda\mu}$, S et des C^λ. Le système (III) appartient au type étudié au paragraphe 1, la matrice A ayant pour éléments

$$a(1) = -\frac{1}{2} g^{\lambda\mu} \partial_{\lambda\mu}, \qquad a(2) = a(3) = C^\rho \partial_\rho, \qquad a(4) = C^\rho \left\{ g^{\lambda\mu} - \left(1 - \frac{fr'_f}{r}\right) \frac{C^\lambda C^\mu}{f^2} \right\} \partial_{\lambda\mu\rho}.$$

Le système (III) satisfait aux hypothèses sur les dérivées avec les indices suivants :

$$s(g_{\lambda\mu}) = 3, \quad s(S) = 2, \quad s(\Omega_{\lambda\mu}) = 1, \quad s(C^\lambda) = 2;$$
$$t(1) = 2, \quad t(2) = 2, \quad t(3) = 1, \quad t(4) = 0.$$

Supposons *les données de Cauchy* ($g_{\lambda\mu}$, $\partial_0 g_{\lambda\mu}$, S) *sur* Σ telles que :

a. la forme quadratique ($g_{\lambda\mu}$) soit hyperbolique, Σ étant spatiale relativement au cône élémentaire;

b. on ait $F^\rho = 0$ sur Σ;

c. les relations $S^0_\alpha = \chi T^0_\alpha$ déterminent avec la donnée de S, des valeurs sur Σ admissibles pour f, et par suite pour p et les C^λ, avec

$$\frac{fr'_f}{r} \geq 1 \quad \text{(fronts d'onde hydrodynamique temporels)}.$$

La matrice A de (III) est alors hyperbolique, $\Gamma^+_x(A)$ étant le demi-cône dual du demi-cône élémentaire. Les équations envisagées permettent de

déduire de données, supposées suffisamment régulières, les données initiales d'un problème de Cauchy relatif à (III) qui, d'après le théorème de Leray, admet une solution ($g_{\lambda\mu}$ S, $\Omega_{\lambda\mu}$, C^{λ}) unique.

Il est aisé d'établir que, pour des données de Cauchy analytiques, le système (II) admet une solution unique qui coïncide nécessairement avec la solution obtenue pour (III). Un procédé standard montre alors que cette dernière solution vérifie (II) dans le cas où les données sont supposées seulement suffisamment différentiables. On obtient ainsi un *théorème local d'existence et d'unicité physique pour le problème de Cauchy relatif à* (I).

4. Étudions maintenant un fluide parfait thermodynamique chargé, de conductivité nulle, dans un champ électromagnétique F, de potentiel φ, en l'absence de tout phénomène d'induction; φ vérifie les équations de Maxwell :

$$\delta\, d\varphi = -\, J,$$

où d désigne la différentiation extérieure, δ la codifférentiation et J le courant électrique. Le tenseur d'énergie est ici $\Theta_{\alpha\beta} = T_{\alpha\beta} + \tau_{\alpha\beta}$, où $T_{\alpha\beta}$ coïncide avec le tenseur du paragraphe 2 et où $\tau_{\alpha\beta}$ est le tenseur de Maxwell du champ électromagnétique. La conductivité étant nulle, $J^{\alpha} = \mu u^{\alpha}$, où μ est la densité de charge propre et $\nabla_{\alpha}(\mu u^{\alpha}) = 0$. L'équation de continuité $u^{\alpha}\nabla_{\rho}\Theta^{\rho}{}_{\alpha} = 0$ est identique à celle du paragraphe 2. *Nous postulons* $\nabla_{\alpha}(ru^{\alpha}) = 0$ ou $u^{\alpha}\partial_{\alpha}S = 0$. Il en résulte que $k = \mu/r$ est constant le long des lignes de courant. Nous supposons le fluide *chargé de manière homogène*, c'est-à-dire $\mu/r = k$ (constante donnée) dans le domaine d'espace temps envisagé.

5. Étudions le problème de Cauchy pour le système correspondant :

$$(\mathrm{I}') \qquad S_{\alpha\beta} = \chi\Theta_{\alpha\beta}, \qquad u^{\alpha}\partial_{\alpha}S = 0, \qquad (\delta\, d\varphi)_{\lambda} = -\, kru_{\lambda}.$$

Sur l'hypersurface $\Sigma(x^0 = 0)$, les données de Cauchy sont, k étant connu, les $g_{\lambda\mu}$ et leurs dérivées premières, les φ_{λ} et leurs dérivées premières; le premier membre $\delta\varphi$ de la condition de Lorentz va jouer le même rôle que les F^{ρ}. Les solutions de (I'), écrites en coordonnées harmoniques et avec un potentiel électromagnétique satisfaisant $\delta\varphi = 0$, coïncident avec les solutions du système

$$(\mathrm{II}') \qquad \begin{cases} R^{(h)}_{\alpha\beta} = \chi\left\{ rfu_{\alpha}u_{\beta} - \frac{1}{2}\left(rf - \frac{2p}{c^2}\right)g_{\alpha\beta} + \tau_{\alpha\beta}\right\}, & (\Delta^{h}\varphi)_{\lambda} = -\, kru_{\lambda}; \\ u^{\alpha}\partial_{\alpha}S = 0, \qquad \nabla_{\alpha}\Theta^{\alpha}{}_{\beta} = 0, & \nabla_{\alpha}(ru^{\alpha}) = 0, \end{cases}$$

qui vérifient $F^{\rho} = 0$, $\delta\varphi = 0$ et $S^0_{\alpha} = \chi\,\Theta^0_{\alpha}$, $(\delta\, d\varphi)^0 = -\, kru^0$ sur Σ. On a posé ici

$$(\Delta^{(h)}\varphi)_{\lambda} = (\Delta\varphi)_{\lambda} - \partial_{\lambda}F^{\rho}\varphi_{\rho},$$

où $\Delta = d\delta + \delta d$ est le « laplacien » de G. de Rham. Introduisons le tenseur tourbillon total $\Pi_{\alpha\beta} = \Omega_{\alpha\beta} + kF_{\alpha\beta}$. Toute solution de (II'), avec les données

initiales choisies, est solution du système (III′) aux inconnues $g_{\alpha\beta}$, S, $\Omega_{\alpha\beta}$, C^α, φ_α, F^ρ, $\delta\varphi$ défini par

$$(\mathrm{III}'_1)\qquad R^{(h)}_{\alpha\beta}=\chi\left\{r\frac{C_\alpha C_\beta}{f}-\frac{1}{2}\left(rf-\frac{2p}{c^2}\right)g_{\alpha\beta}+\tau_{\alpha\beta}\right\},$$

$$(\mathrm{III}'_2)\qquad C^\alpha\,\partial_\alpha S=0$$

par des équations du type de Helmholtz déduites de (II′) :

$$(\mathrm{III}'_3)\quad C^\rho\,\partial_\rho \Pi_{\alpha\beta}=Q_{\alpha\beta}(1 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en S},\ 0 \text{ en } \Pi_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } C^\lambda,\ 2 \text{ en } \varphi_\lambda,\ 2 \text{ en } F^\rho,\ 2 \text{ en } d\varphi)$$

par des équations analogues à (III_4) déduites aussi de (II′)

$$(\mathrm{III}'_4)\qquad C^\rho\left[g^{\lambda\mu}-\left(1-\frac{fr'_f}{r}\right)\frac{C^\lambda C^\mu}{f^2}\right]\partial_{\lambda\mu\rho}C^\alpha$$
$$\doteq P^\alpha(3 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 2 \text{ en S},\ 1 \text{ en } \Pi_{\lambda\mu},\ 2 \text{ en } C^\lambda,\ 3 \text{ en } \varphi_\lambda,\ 3 \text{ en } F^\rho,\ 3 \text{ en } \delta\varphi)$$

par les équations de Maxwell modifiées figurant dans (II′)

$$(\mathrm{III}'_5)\qquad -g^{\lambda\mu}\,\partial_{\lambda\mu}\varphi_\alpha=-kru_\alpha+X_\alpha\ (1 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } \varphi_\lambda)$$

et par des équations déduites des conditions de conservation :

$$(\mathrm{III}'_6)\qquad g^{\lambda\mu}\,\partial_{\lambda\mu}F^\rho=A^\rho(1 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } F^\rho);$$

$$(\mathrm{III}'_7)\qquad g^{\lambda\mu}\,\partial_{\lambda\mu}\,\delta\varphi=B(1 \text{ en } g_{\lambda\mu},\ 1 \text{ en } \varphi_\lambda,\ 1 \text{ en } F^\rho,\ 1 \text{ en } \delta\varphi).$$

Le système (III′) appartient au type étudié au paragraphe 1 avec les indices

$s(g_{\lambda\mu})=3,$	$s(\mathrm{S})=2,$	$s(\Pi_{\lambda\mu})=1,$	$s(C^\lambda)=2,$
$s(\varphi_\lambda)=3,$	$s(F^\rho)=3,$	$s(\delta\varphi)=3;$	
$t(1)=2,$	$t(2)=2,$	$t(3)=1,$	$t(4)=0,$
$t(5)=2,$	$t(6)=2,$	$t(7)=2.$	

Un raisonnement identique à celui du paragraphe 3 conduit au *théorème local d'existence et d'unicité physique pour le problème de Cauchy relatif à* (I′).

6. Le système de la *magnétohydrodynamique* (conductivité infinie) peut être étudié à partir d'un système du type (1), mais où A *n'est pas strictement hyperbolique*. C'est ce que nous montrerons prochainement.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) A. H. Taub, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 328-334; 103, 1956, p. 454-467; *Ill. J. Math.*, 1, 1957, p. 370-388; *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 3, 1959, p. 312-324.

(2) Y. Choquet-Bruhat, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 86, 1958, p. 155-175.

(3) J. Leray, *Hyperbolic differential equations*, Princeton Inst. for Adv. Stud., 1952 (multigraphié).

(4) Ces systèmes sont aussi dits *strictement* hyperboliques, par opposition aux systèmes non strictement hyperboliques qui apparaissent par exemple dans la magnétohydrodynamique avec conductivité infinie.

(5) ∇ est l'opérateur de dérivation covariante, les $\Gamma^\rho_{\alpha\beta}$ les coefficients de la connexion riemannienne.

(6) On pose $R_{\alpha\beta}=R^{(h)}_{\alpha\beta}+1/2\,(g_{\alpha\rho}\partial_\beta F^\rho+g_{\beta\rho}\partial_\alpha F^\rho)$; la notation, 1 en $g_{\lambda\mu}$, etc. indique l'ordre maximum des dérivées figurant dans les fonctions envisagées.

(6, *avenue Paul-Appell, Paris*, 14e.)

RELATIVITÉ. — *Sur l'accélération uniforme et le groupe conforme.* Note (*) de M. S. KICHENASSAMY, présentée par M. Louis de Broglie.

On précise la structure du groupe conforme et l'on montre que le système de référence lié à un point matériel uniformément accéléré est un pseudo-système d'inertie.

1. Soit S le système d'inertie du laboratoire associé à un espace-temps de Minkowski M_4, c'est-à-dire une variété riemannienne localement euclidienne (tenseur de courbure nul) et normale (métrique partout régulière) [1]. Soit

$$ds^2 = \eta_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \qquad (\eta_{ij} = -\delta_{ij},\ \eta_{\alpha 0} = \delta_{\alpha 0}) \tag{1.1}$$

la métrique dans un système de coordonnées cartésiennes globales (x^α).

Soit S'_0 le système de référence instantanément lié à un point matériel M uniformément accéléré, associé à un voisinage U′ de V'_4 difféomorphe à M_4 et rapporté à un système de coordonnées locales normales $(x^{\alpha'})$ telles qu'en $x^{\alpha'} = b^{\alpha'}$ (correspondant à $x^\alpha = x^\alpha_0$ de la ligne d'univers L de M par rapport à S) on ait

$$ds'^2 = \eta_{\alpha'\beta'}\, dx^{\alpha'}\, dx^{\beta'}. \tag{1.2}$$

On sait [2] que la définition de l'accélération uniforme par la colinéarité de la suraccélération et de la vitesse unitaire entraîne que les métriques ds^2 et ds'^2 soient conformes

$$ds'^2 = \Lambda^2 (x^\alpha)\, ds^2. \tag{1.3}$$

2. Nous allons maintenant déterminer [3] la transformation supposée intégrable

$$dx^{\alpha'} = a^{\alpha'}{}_\sigma\, dx^\sigma \tag{2.1}$$

qui permet de passer du voisinage U de x^α_0 à U′.

(1.3) et (2.1) donnent

$$\partial_\lambda a^{\alpha'}{}_\mu = a^{\alpha'}{}_\sigma \Gamma^\sigma_{\lambda\mu} = a^{\alpha'}{}_\sigma (\delta^\sigma_\lambda \varphi_\mu + \delta^\sigma_\mu \varphi_\lambda - \eta_{\lambda\mu} \varphi^\sigma) \tag{2.2 a}$$

en posant

$$\varphi_\lambda = \partial_\lambda \log \Lambda. \tag{2.2 b}$$

Les conditions d'intégrabilité de (2.2 a) s'écrivent

$$\partial_\lambda \Gamma^\rho_{\mu\nu} - \partial_\nu \Gamma^\rho_{\mu\lambda} + \Gamma^\sigma_{\mu\nu} \Gamma^\rho_{\sigma\lambda} - \Gamma^\sigma_{\mu\lambda} \Gamma^\rho_{\sigma\nu} = 0 \tag{2.3}$$

et expriment que V'_4 est localement euclidienne. En explicitant (2.3), on obtient

$$\partial_\mu \varphi_\nu - \partial_\nu \varphi_\mu = 0, \qquad \text{soit} \quad \varphi_\lambda = \partial_\lambda \varphi, \tag{2.4 a}$$

$$\partial_\mu \varphi_\nu - \varphi_\mu \varphi_\nu + \frac{1}{2} \eta_{\mu\nu} \varphi_\sigma \varphi^\sigma = 0. \tag{2.4 b}$$

Posons

(2.5) $$u = \Lambda^{-1} = e^{-\varphi}.$$

(2.4 b) donne

(2.6 a) $$u = \mathrm{B} - 2a^\sigma \Delta x_\sigma + \mathrm{C}\, \Delta x^\sigma \Delta x_\sigma,$$

avec

(2.6 b) $$\Delta x^\alpha = x^\alpha - x_0^\alpha, \qquad u(x_0^\alpha) = \mathrm{B}, \qquad \mathrm{BC} = a^\alpha a_\alpha.$$

Soit

(2.7) $$\overline{a}^{\alpha'}{}_\beta = (a^{\alpha'}{}_\beta)_{x^\alpha = x_0^\alpha}.$$

On a, d'après (1.3) et (2.6 b),

(2.8) $$\eta_{\alpha'\beta'} \overline{a}^{\alpha'}{}_\rho \overline{a}^{\beta'}{}_\sigma = \mathrm{B}^{-2} \eta_{\rho\sigma}.$$

La transformation cherchée est alors de la forme

(2.9) $$x^{\alpha'} = b^{\alpha'} + \overline{a}^{\alpha'}{}_\sigma \check{x}^\sigma,$$

avec

(2.10) $$\partial_{\lambda\mu} \check{x}^\alpha = \partial_\sigma \check{x}^\alpha (\delta_\lambda^\sigma \partial_\mu u + \delta_\mu^\sigma \partial_\lambda u - \eta_{\lambda\mu} \partial^\sigma u)\, u^{-1}.$$

On en déduit

(2.11) $$\check{x}^\alpha = (\mathrm{B}\, \Delta x^\alpha - a^\alpha \Delta x^\lambda \Delta x_\lambda)\, u^{-1}$$

et, par suite,

(2.12) $$x^{\alpha'} = b^{\alpha'} + \overline{a}^{\alpha'}{}_\sigma (\mathrm{B}\, \Delta x^\sigma - a^\sigma \Delta x^\lambda \Delta x_\lambda)\, u^{-1}.$$

Il s'ensuit que la métrique ds'^2 déduite de la métrique ds^2 de M_4 par (2.12) ne peut être partout régulière et V'_4 n'est pas généralement normale.

3. Les transformations (2.12) forment un groupe, le groupe conforme $\mathcal{C}$ dépendant de 15 paramètres. Les 26 paramètres ($b^{\alpha'}$, $\overline{a}^{\alpha'}{}_\beta$, a^α, B et C) sont en effet liés par les 11 relations :

(2.6 b) $$\mathrm{BC} = a^\alpha a_\alpha;$$

(2.8) $$\eta_{\alpha'\beta'} a^{\alpha'}{}_\rho \overline{a}^{\beta'}{}_\sigma = \mathrm{B}^{-2} \eta_{\rho\sigma}.$$

a. Considérons le cas particulier où

(3.1 a) $$a^\alpha = 0,$$

ce qui entraîne, d'après (2.6 b),

(3.1 b) $$\mathrm{BC} = 0.$$

(i) Dans le cas où $\mathrm{B} = 0$, la transformation (2.12) se réduit à un changement d'origine.

(ii) Dans le cas où $\mathrm{C} = 0$, $u(x^\alpha)$ est constant sur U′ et l'on peut choisir alors $u^2 = \mathrm{B}^2 = 1$. La transformation (2.12) se réduit alors à une trans-

formation de Lorentz. Il en résulte qu'en l'absence d'accélération, le groupe $\mathcal{C}$ se réduit au groupe de Lorentz et S'_0 à un système d'inertie, ce qui est conforme au fait que la réciprocité de S et S'_0 est contenue dans les fondements de la Relativité restreinte ([4]).

b. Dans le cas général où $a^\alpha \neq 0$, $u(x^\alpha)$ et par suite, $\Lambda(x^\alpha)$ ne sont pas constants sur tout U'; la transformation du type (2.12) définit en chaque point x_0^α de la trajectoire L une similitude définie par

$$\eta_{\alpha'\beta'} \bar{a}^{\alpha'}{}_\rho \bar{a}^{\beta'}{}_\sigma = [u(x_0^\alpha)]^{-2} \eta_{\rho\sigma} = C^2 (a^\alpha a_\alpha)^{-2} \eta_{\rho\sigma} \qquad (3.2)$$

et l'on sait que le groupe des similitudes ne peut se réduire généralement au produit direct du groupe des rotations par les homothéties, bien qu'il puisse être engendré par eux.

Ainsi le passage des grandeurs attachées à $x_0^\alpha \in S$ à celles attachées à $x^{\alpha'} = b^{\alpha'} \in S'_0$ se fait en général par une similitude; en particulier, à un même phénomène élémentaire, les règles et horloges standard ([4]) attachées à S et S'_0 font correspondre des longueurs et des durées non plus égales mais proportionnelles. Cela signifie que les règles et horloges standard ont un comportement modifié par les accélérations ou que S'_0 est un pseudo-système d'inertie ([5]). Il n'y a plus réciprocité entre S et S'_0.

Cette impossibilité de lier au point matériel accéléré un système d'inertie indique clairement que dans un cadre non quantique, la dynamique appelle nécessairement la Relativité générale, sauf si l'on se restreint à un domaine d'espace-temps infiniment petit.

L'emploi des pseudo-systèmes d'inertie joint à l'équivalence des effets de l'accélération d'inertie et de l'accélération due à la gravitation sur les règles et horloges constitue le principe d'équivalence faible ([6]) dont l'importance a été soulignée dans une récente tentative d'interprétation physique de la Relativité générale.

(*) Séance du 15 mars 1965.

([1]) É. Cartan, *Géométrie des espaces de Riemann*, Gauthier-Villars, Paris, 1951.

([2]) S. Kichenassamy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3001.

([3]) Cette détermination est faite d'après V. Fock, *Theory of Space Time Gravitation*, Pergamon, 1959 (sans cependant faire *a priori* $x_0^\alpha = 0$, B = 1).

([4]) S. Kichenassamy, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4521.

([5]) Cette remarque montre que notre définition de l'accélération uniforme ne se réduit pas à l'annulation du vecteur d'Abraham [*cf.* ([2])].

([6]) S. Kichenassamy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 470 ou *Ann. Inst. Poincaré*, 1, 1964, p. 129-145.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

RELATIVITÉ. — *Les ondes élastiques dans les milieux chargés.*
Note (*) de M. **Guy Pichon**, présentée par M. André Lichnerowicz.

La résolution du problème de Cauchy analytique permet le calcul des vitesses de propagation des ondes élastiques et met en évidence l'influence du champ électromagnétique sur la propagation.

Soit V_4 la variété de la Relativité générale ([1]) munie de la métrique hyperbolique normale

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \qquad (\alpha, \beta, \ldots = 0, 1, 2, 3)$$

et soit u_α un champ de vecteurs unitaires. Posons

$$\gamma_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - u_\alpha u_\beta, \qquad 2\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma^\rho_\alpha \gamma^\mu_\beta (\nabla_\rho u_\mu + \nabla_\mu u_\rho).$$

Le milieu élastique non chargé est décrit par les équations ([2])

(1) $$S_{\alpha\beta} = \chi T_{\alpha\beta},$$

(2) $$u^\sigma \nabla_\sigma T_{\alpha\beta} = u^\sigma \nabla_\sigma (\rho u_\alpha u_\beta) + c_{\alpha\beta\lambda\mu} \varepsilon^{\lambda\mu},$$

(3) $$g^{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta = 1,$$

où ρ est la densité du milieu, $c_{\alpha\beta\lambda\mu}$ un tenseur ne dépendant que des $g_{\alpha\beta}$ et des u_α, mais non de leurs dérivées. $T_{\alpha\beta}$ est le tenseur d'impulsion énergie, les équations (1) sont les équations d'Einstein, les équations (2) traduisent la loi de Hooke.

La présence d'un champ électromagnétique décrit par deux 2-formes H et G ([3]) conduit à introduire le tenseur

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} G^{\lambda\mu} H_{\lambda\mu} - G^\rho_{.\alpha} H_{\rho\beta}$$

et à écrire l'équation (2) sous la forme

(4) $$u^\sigma \nabla_\sigma T_{\alpha\beta} = u^\sigma \nabla_\sigma (\rho u_\alpha u_\beta + \tau_{\alpha\beta}) + c_{\alpha\beta\lambda\mu} \varepsilon^{\lambda\mu}.$$

Il en résulte que $T_{\alpha\beta}$ n'est plus symétrique et qu'on ne pourra pas écrire les équations d'Einstein qui déterminent les potentiels $g_{\alpha\beta}$. C'est pourquoi nous supposerons ces *potentiels connus* et résoudrons le problème de Cauchy pour les inconnues

$$T_{\alpha\beta}, \quad u_\alpha, \quad \rho, \quad H_{\alpha\beta}, \quad G_{\alpha\beta}.$$

(On pourrait aussi envisager de remplacer $S_{\alpha\beta}$ par un tenseur non symétrique.)

Le système d'équations. — Il est constitué par les équations (3) et (4) auxquelles nous ajoutons

(5) $$\nabla_\alpha T^\alpha_{.\beta} = 0;$$

(6) $$\delta G = -J;$$

(7) $$dH = 0;$$

(8) $$\mu G_{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta} + (1 - \varepsilon\mu) [H_{\sigma\alpha} u^\sigma u_\beta - H_{\sigma\beta} u^\sigma u_\alpha].$$

Les équations (8) traduisent les lois de l'induction, J est le vecteur courant, ε et μ deux constantes.

LE PROBLÈME DE CAUCHY ANALYTIQUE. — Soit (Σ) une hypersurface orientée dans l'espace d'équation $x^0 = 0$.

Les données de Cauchy sur (Σ) seront

$$T^{\alpha}_{.\beta}, \quad u_\alpha, \quad \rho, \quad H_{\alpha\beta}, \quad G_{\alpha\beta}.$$

Les premières dérivées transverses à calculer sont donc

$$\partial_0 T^0_{.\beta}, \quad \partial_0 \rho, \quad \partial_0 u_\alpha, \quad \partial_0 H_{\alpha\beta}, \quad \partial_0 G_{\alpha\beta}, \quad \partial_0 T^i_{.\beta}.$$

Nous les calculerons dans l'ordre indiqué ci-dessus.

Calcul de $\partial_0 T^0_{.\beta}$. — Les équations (5) donnent :

$$\partial_0 T^0_{.\beta} = (\text{D. C.})$$

en désignant par (D. C.) toute fonction des données de Cauchy.

Calcul de $\partial_0 \rho$ *et* $\partial_0 u_\alpha$. — Nous utilisons pour ce calcul les équations

$$(4.1) \qquad u^\sigma \nabla_\sigma T^0_{.\beta} = u^\sigma \nabla_\sigma (\rho u^0 u_\beta + \tau^0_{.\beta}) + c^0_{.\beta\lambda\mu} \varepsilon^{\lambda\mu};$$

$$(3') \qquad u^\alpha \nabla_\beta u_\alpha = 0$$

en remarquant que

$$\begin{aligned} u^\sigma \nabla_\sigma (\tau^0_{.\beta}) &= u^0 \nabla_0 \tau^0_{.\beta} + (\text{D. C.}) \\ &= u^0 \nabla_\alpha \tau^\alpha_{.\beta} + (\text{D. C.}) \\ &= u^0 (1 - \varepsilon\mu) P^\alpha \nabla_\beta u_\alpha + (\text{D. C.}), \end{aligned}$$

où P est le vecteur de Poynting électromagnétique [3]. En multipliant (4.1) par γ^β_σ, on élimine la dérivée de ρ et compte tenu de (3′), on se ramène au système permettant de calculer $\partial_0 u_i$ $(i = 1, 2, 3)$

$$\begin{aligned} \rho u^0 u^0 u^0 \partial_0 u_k &+ (1 - \varepsilon\mu) \gamma^0_k u^0 (P^l u^0 - P^0 u^l) \partial_0 u_l \\ &+ \frac{1}{2} \gamma^\beta_k \gamma^0_\lambda (c^0_{.\beta}{}^{\lambda l} u^0 - c^0_{.\beta}{}^{\lambda 0} u^l) \partial_0 u_l \\ &+ \frac{1}{2} \gamma^\beta_k \gamma^0_\mu (c^0_{.\beta}{}^{l\mu} u^0 - c^0_{.\beta}{}^{0\mu} u^l) \partial_0 u_l = (\text{D. C.}). \end{aligned}$$

Considérons le cas d'un milieu isotrope homogène, c'est-à-dire pour lequel

$$c_{\alpha\beta\lambda\mu} = \lambda g_{\alpha\beta} g_{\lambda\mu} + \nu (g_{\alpha\lambda} g_{\beta\mu} + g_{\alpha\mu} g_{\beta\lambda}),$$

où λ et ν sont deux constantes; alors le déterminant du système (9) a pour expression

$$\Delta = A^2 B,$$

avec

$$\begin{aligned} A &= u^0 (\rho u^0 u^0 + \nu \gamma^{00}), \\ B &= \rho u^0 u^0 + (\lambda + 2\nu) \gamma^{00} + (1 - \varepsilon\mu) P^0 u^0. \end{aligned}$$

Sous l'hypothèse $A.B \neq 0$ on saura calculer $\partial_0 u_i$; (3′) donne alors

$$u^0 \partial_0 u_0 = (\text{D. C.})$$

et (4.1) contracté avec u_β donne

$$u^0 \partial_0 \rho = (\mathrm{D.\,C.}).$$

Calcul de $\partial_0 \mathrm{H}_{\alpha\beta}$ *et* $\partial_0 \mathrm{G}_{\alpha\beta}$. — Connaissant $\partial_0 \rho$ et $\partial_0 u_\alpha$, le calcul s'effectue comme dans le cas des fluides chargés ([3]) en utilisant les équations (6), (7), (8). La condition de possibilité est

$$g^{00}(g^{00} - (1 - \varepsilon\mu)\, u^0 u^0) \neq 0.$$

Calcul de $\partial_0 \mathrm{T}'_{.\beta}$. — Compte tenu des résultats précédents, (4) donne

$$u^0 \partial_0 \mathrm{T}'_{.\beta} = (\mathrm{D.\,C.}). \tag{4.2}$$

Les variétés caractéristiques. — Il résulte de ce qui précède que les variétés caractéristiques du milieu considéré sont les hypersurfaces d'équation $f(x^\lambda) = 0$, la fonction f satisfaisant à l'une des relations :

$$g^{\alpha\beta} \partial_\alpha f \partial_\beta f = 0, \qquad u^\alpha \partial_\alpha f = 0;$$

$$(g^{\alpha\beta} - (1 - \varepsilon\mu)\, u^\alpha u^\beta)\, \partial_\alpha f \partial_\beta f = 0;$$

$$(\rho u^\alpha u^\beta + \nu \gamma^{\alpha\beta})\, \partial_\alpha f \partial_\beta f = 0; \tag{10}$$

$$(\rho u^\alpha u^\beta + (\lambda + 2\nu)\, \gamma^{\alpha\beta} + (1 - \varepsilon\mu)\, \mathrm{P}^\alpha u^\beta)\, \partial_\alpha f \partial_\beta f = 0. \tag{11}$$

Les trois premières familles sont déjà bien connues.

Les ondes élastiques. — Les variétés définies par (10) représentent l'image dans V_4 d'ondes élastiques. La vitesse de propagation dont le carré est donné par $-(u^\alpha u^\beta \partial_\alpha f \partial_\beta f)/(\gamma^{\alpha\beta} \partial_\alpha f \partial_\beta f)$ a pour valeur $\sqrt{\nu/\rho}$, comme en théorie non relativiste. C'est donc en termes d'ondes transversales qu'il convient de les interpréter.

Les variétés définies par (11) représentent encore des ondes élastiques dont la vitesse de propagation v est donnée par l'équation

$$\rho v^2 + (1 - \varepsilon\mu)\, (\vec{\mathrm{P}}.\vec{n})\, v - (\lambda + 2\nu) = 0.$$

$\vec{n}$ est le vecteur qui définit la direction de la propagation et qui satisfait aux relations

$$n^\alpha u_\alpha = 0, \qquad \gamma^{\alpha\beta} n_\alpha n_\beta = -1;$$

on a posé

$$(\vec{\mathrm{P}}.\vec{n}) = -\gamma^{\alpha\beta} n_\alpha \mathrm{P}_\beta.$$

Si l'on suppose $\varepsilon\mu - 1 = 0$, alors la vitesse de propagation est celle des ondes longitudinales en théorie non relativiste. Nous interpréterons donc les variétés définies par (11) comme les images dans V_4 d'ondes longitudinales dont la propagation est perturbée par la présence du champ électromagnétique.

$\varepsilon\mu - 1$ étant positif, on voit que, dans la direction du vecteur $\vec{\mathrm{P}}$ les ondes élastiques se propagent plus vite qu'en l'absence de champ électromagnétique; pour la direction opposée à $\vec{\mathrm{P}}$, les ondes élastiques se propagent

moins vite qu'en l'absence de champ; enfin pour une direction orthogonale à $\vec{P}$, il n'y a pas d'effet de champ.

Notons enfin que ces effets de champ affectent les ondes longitudinales mais non les ondes transversales.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(2) Synge, *Math. Z.*, 1959.

(3) G. Pichon, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 2, n° 1, 1965, p. 26.

(77, *avenue Joliot-Curie, Nanterre, Seine.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Équation de mouvement intégro-différentielle pour un électron en interaction avec le champ gravifique.* Note (*) de M. **Mircea Zăgănescu**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Le but de cette Note est d'établir l'équation du mouvement d'un électron entouré des gravitons virtuels, en présence d'un champ gravifique extérieur.

En Électrodynamique quantique, le mouvement d'un électron en interaction avec le champ de radiation et le champ électromagnétique extérieur est donné par l'équation [1]

$$\gamma_\mu (\partial_\mu - e A_\mu(x))\, \psi(x) + \int dx' \mathrm{M}(x, x')\, \psi(x') = 0. \tag{1}$$

où l'opérateur de la masse $\mathrm{M}(x, x')$, dans l'approximation du second ordre, s'écrit

$$\mathrm{M}(x, x') = m_0\, \delta(x - x') + ie^2 \gamma_\mu \mathrm{G}(x, x')\, \gamma_\mu \mathrm{D}_+(x - x'). \tag{2}$$

Ici $\mathrm{G}(x, x')$ représente la fonction de Green de l'électron dans le champ extérieur et $\mathrm{D}_+(x - x')$ la fonction de Green du photon.

Pour établir l'équation correspondante dans le cas de l'interaction électron-champ gravifique, nous allons considérer ce dernier dans l'approximation linéaire en écrivant

$$g_{\mu\nu} = \varepsilon_{\mu\nu} + \varkappa h_{\mu\nu}. \tag{3}$$

$\varepsilon_{\mu\nu}$ représentant le tenseur fondamental de l'espace de Minkowsky, $\varkappa$ la constante de l'équation d'Einstein :

$$\mathrm{R}_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} \mathrm{R} = -\frac{1}{2} \varkappa^2 \mathrm{T}_{\mu\nu}. \tag{4}$$

Si l'on introduit les grandeurs $\gamma_{\mu\nu}$ définies par

$$h_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu} \gamma_{\lambda\lambda}, \tag{5}$$

on a pour le lagrangien des deux champs (y compris l'interaction)[2]

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = &-\frac{1}{2}\left(\bar{\psi}\gamma_\mu \frac{\partial\psi}{\partial x_\mu} - \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x_\mu}\gamma_\mu\psi + 2m_0\bar{\psi}\psi\right) \\ &-\frac{1}{4}\left(\frac{\partial\gamma_{\mu\nu}}{\partial x_\lambda}\frac{\partial\gamma_{\mu\nu}}{\partial x_\lambda} - \frac{1}{2}\frac{\partial\gamma}{\partial x_\lambda}\frac{\partial\gamma}{\partial x_\lambda}\right) - \frac{1}{8}\varkappa\left(\gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}\gamma\right) \\ &\times\left\{\left(\bar{\psi}\gamma_\mu\frac{\partial\psi}{\partial x_\nu} - \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x_\nu}\gamma_\mu\psi\right) + \left(\bar{\psi}\gamma_\nu\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu} - \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x_\mu}\gamma_\nu\psi\right)\right\}. \end{aligned} \tag{6}$$

On déduit les équations de mouvement suivantes :

Pour le champ gravifique :

$$(7)\qquad \square\,\gamma_{\mu\nu} = \frac{\varkappa}{4}\left\{\left(\bar\psi\gamma_\mu\frac{\partial\psi}{\partial x_\nu} - \frac{\partial\bar\psi}{\partial x_\nu}\gamma_\mu\psi\right) + \left(\bar\psi\gamma_\nu\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu} - \frac{\partial\bar\psi}{\partial x_\mu}\gamma_\nu\psi\right)\right\},$$

pour l'électron :

$$(8)\qquad \gamma_\mu\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu} + m_0\psi = -\frac{1}{4}\varkappa\left(\gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}\gamma\right)\left(\gamma_\mu\frac{\partial\psi}{\partial x_\nu} + \gamma_\nu\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu}\right).$$

Dans l'approximation du second ordre, l'opérateur de l'énergie de l'électron s'écrit [2]

$$(9)\qquad S_{el} = -i\int\bar\psi(x)\,I(p)\,\psi\,e^{ip.x},$$

où

$$(10)\qquad I(p) = -\frac{\varkappa^2}{16(2\pi)^4}\lim_{\varepsilon\to 0}\int dk\,(\delta_{\mu\lambda}\,\delta_{\nu\rho} + \delta_{\mu\rho}\,\delta_{\nu\rho} - \delta_{\mu\nu}\,\delta_{\lambda\rho}) \times \frac{\gamma_\mu\,(k_\nu k_\rho + p_\rho k_\nu + p_\nu k_\rho + p_\nu p_\rho)\,(k\gamma + im_0)\,\gamma_\lambda}{(k^2 + m_0^2)\,[(k-p)^2 + \varepsilon^2]}.$$

Par conséquent, l'opérateur de la masse de l'électron (en seconde approximation) est

$$(11)\qquad \tilde M(x, x') = m_0\,\delta(x - x') + \frac{1}{(2\pi)^4}\int dp\,I(p)\,e^{ip(x-x')}.$$

On s'aperçoit immédiatement que l'équation intégro-différentielle cherchée, s'écrit

$$(12)\qquad \gamma_\mu\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu} + \frac{1}{4}\varkappa\left(\gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}\gamma\right)\left(\gamma_\mu\frac{\partial\psi}{\partial x_\nu} + \gamma_\nu\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu}\right) + \int\tilde M(x, x')\,\psi(x')\,dx' = 0.$$

Évidemment, on peut réunir les deux équations (1), (2) en une seule

$$(13)\qquad \gamma_\mu\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} - eA_\mu\right)\psi + \frac{1}{4}\varkappa\left(\gamma_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\delta_{\mu\nu}\gamma\right) \times \left(\gamma_\mu\frac{\partial\psi}{\partial x_\nu} - \gamma_\nu\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu}\right) + \int M_0(x, x')\,\psi(x')\,dx' = 0,$$

où $M_0(x, x')$ résulte de (2) et (12).

En (12), (13) les matrices de Dirac γ_μ ne dépendent pas des coordonnées x_α.

Une autre approximation peut être obtenue en partant de l'équation bien connue (avec des γ_μ variables)

$$(14)\qquad \gamma_\mu(x)\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu} - \Gamma_\mu\psi\right) + m_0\psi = 0,$$

où les Γ_μ sont les coefficients de connexion d'Ivanenko-Fock. On obtient alors

$$(15)\qquad \gamma_\mu\left(\frac{\partial\psi}{\partial k_\mu} - \Gamma_\mu\psi\right) + \int\tilde M(x, x')\,\psi(x')\,dx' = 0$$

qui est une équation du même type que celle étudiée par T. Toro [3].

Remarquons, enfin, qu'on peut obtenir formellement (15) en substituant en (14) :

$$\gamma_\mu \Gamma_\mu \rightarrow \gamma_\mu \Gamma_\mu - \int \left(\tilde{M}(x, x') - m_0\, \delta(x - x') \right) dx', \tag{16}$$

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) J. Schwinger, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 664.

(2) S. Gupta, *Proc. Phys. Soc.*, A, 65, 1952, p. 608.

(3) T. Toro, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 307.

(*Faculté de Physique, Université de Timisoara, Timisoara, Roumanie.*)

ACOUSTIQUE GÉNÉRALE. — *Détermination pratique des propriétés locales de la frontière d'une enceinte en vue d'obtenir une répartition du champ sonore fixée* a priori *dans une région de cette enceinte.* Note (*) de M. **Paul Filippi**, présentée par M. René Lucas.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons exposé les bases théoriques de la recherche des propriétés de la paroi d'une enceinte telles que le champ sonore soit réparti suivant une loi imposée *a priori* dans une région intérieure à l'enceinte, une fois fixée une répartition de sources monochromatiques; puis nous avons décrit une méthode de calcul approché des solutions.

Dans le présent travail nous présentons un calcul effectif que nous avons fait sur un cas très simple; une vérification expérimentale a été confrontée favorablement avec les prévisions théoriques. Enfin nous suggérons un procédé de correction de la répartition du champ sonore dans une enceinte en son pur sinusoïdal.

1. Données du problème et conduite des calculs. — Nous reprenons ici les notations de notre Note précédente. Nous considérons une enceinte Ω ayant la forme d'un parallélépipède rectangle de longueur 200 cm, ayant deux faces carrées de 140 cm de côté, et limitée par une surface Σ. Nous plaçons une source ponctuelle monochromatique F^0 de nombre d'onde $k = 0{,}05$ au centre d'une des faces carrées (d'abscisse $x = 200$ cm). Toutes les faces du parallélépipède sont supposées totalement absorbantes (c'est-à-dire que la répartition de sources fictives μ qui leur est attachée est nulle), à l'exception de la face opposée à la source (face d'abscisse $x = 0$). Enfin nous imposons que le champ sonore total soit égal au champ incident

$$\varphi(M_h) = \varphi^0(M_h) \tag{1}$$

en 9 points $M_h (h = 1, 2, 3, \ldots, 9)$ de l'axe du parallélépipède (axe des x) et d'abscisses $x_h = 20\,h$ (cm). La région D de notre Note précédente se réduit à la portion de l'axe des x comprise entre les points M_1 et M_9 qui en sont la frontière S.

Nous découpons la face $x = 0$ en 49 pavés carrés de côté $C = 20$ cm; mais, étant donné la symétrie du problème, il n'y a que 10 pavés de types différents numérotés de 0 à 9 (*voir* figure). Remarquons tout de suite que ce découpage est assez grossier puisqu'il correspond à environ 1/6 de longueur d'onde.

9	8	6	3			
	7	5	2			
		4	1			
			0			

Nous avons calculé les sources fictives μ_j attachées aux pavés 1, 2, 3, ..., 9 en fonction de la source μ_0 attachée au pavé n° 0; les admittances α_j que nous cherchons à déterminer sont alors de la forme

$$\alpha_j = -\frac{\partial_{nj}\varphi_j^0 + \beta_j \mu_0}{\varphi_j^0 + \gamma_j \mu_0} \qquad (j = 0, 1, \ldots, 9). \tag{2}$$

Si l'on se fixe un quelconque des α_j, la source μ_0 est déterminée, et par suite les autres admittances le sont aussi. Notons tout de suite que la solution banale $\mu_0 = 0$ satisfait le problème posé, ce qui est évident *a priori* puisqu'elle correspond à faire tous les pavés totalement absorbants. Mais notre but est de montrer que ce problème n'a pas qu'une seule solution, mais au contraire toute une famille de solutions.

En effet, pour correspondre à un matériau physique, les admittances α_j doivent avoir une partie imaginaire négative (résistance acoustique positive)

$$\operatorname{Im}(\alpha_j) \leqq 0. \tag{3}$$

Appliquée à chaque α_j, la condition (3) permet de déterminer un domaine de variation V_j de μ_0; cette condition (3) devant être vérifiée simultanément par tous les α_j, le domaine de variation V de μ_0 est l'intersection des domaines V_j. Nous avons déterminé cette intersection, et nous avons constaté qu'elle ne se réduit pas au seul point $\mu_0 = 0$. Du domaine de variation de μ_0 nous avons déduit le domaine de variation de chaque admittance α_j.

Enfin nous avons calculé les admittances des pavés $j \neq 7$ en donnant à α_7 la valeur permise $\alpha_7 = -0{,}000\,860 - i\,0{,}002\,15$ qui correspond à l'admittance d'un pavé de polystyrène expansé de 10 mm d'épaisseur dont l'impédance spécifique est $Z_7 = -ik/\alpha_7 = 20{,}0 + i\,8{,}00$; la partie réelle des admittances ainsi trouvées pour les autres pavés est, en module, comprise entre 0,006 et 0,06, et la partie imaginaire entre $-0{,}06$ et $-0{,}006$ [soit pour les impédances $\operatorname{Re}(Z_j)$ comprise entre 0,07 et 1,30, et $\operatorname{Im}(Z_j)$ comprise en module entre 0,15 et 3,25]. Le même calcul a été fait pour les pavés $j \neq 7$ en donnant à α_7 une autre valeur permise correspondant à de l'isorel mou de 15 mm d'épaisseur $\alpha_7 = +0{,}00100 - i\,0{,}00200$ (soit $Z_7 = 20{,}0 - i\,10{,}0$); les résultats sont analogues aux précédents.

C'est à partir de ces résultats qui correspondent à des pavés 7 approximativement réfléchissants, les autres étant beaucoup plus absorbants, que nous avons réalisé notre étude expérimentale.

2. Étude expérimentale. — Nous avons fait une étude expérimentale dans une maquette de dimensions $35 \times 35 \times 50$ (cm^3). La source ponctuelle F^0 était réalisée par une sonde de 3 mm de diamètre intérieur reliée à une chambre de compression; l'exploration était faite par une sonde du même

type reliée à un microphone. Le nombre d'onde était alors $k = 0{,}2$. Les cinq parois absorbantes étaient réalisées par deux couches de laine de verre de 4,5 cm d'épaisseur, d'impédance spécifique $Z = 0{,}89 - i\,0{,}12$, et de coefficient d'absorption 0,99. Les quatre pavés 7 étaient approchés par des blocs d'acier doux poli; les autres pavés par deux couches de laine de verre du type précédent.

La répartition obtenue correspond à celle imposée à moins de 2 dB près, ce qui est encourageant étant donné la grossièreté des calculs et de la réalisation expérimentale.

Rappel de la loi de similitude. — Si l'on multiplie les longueurs par un coefficient N, pour que le phénomène soit conservé il faut que k soit divisé par N, et α soit divisé par N; par suite, les impédances spécifiques $Z = -ik/\alpha$ doivent rester inchangées.

3. Correction du champ sonore dans une enceinte. — Il ne faut pas perdre de vue que, dans la pratique, une salle n'a jamais une forme aussi simple; les calculs deviennent alors très complexes, et en outre le nombre d'équations à résoudre devient vite très important. C'est pourquoi nous suggérons un procédé de correction des parois d'une enceinte en vue d'obtenir une modification du potentiel sonore fixée *a priori*.

Reprenons l'expression du potentiel sonore en un point M_k,

$$\varphi(M_k) = \varphi^0(M_k) + \sum_j \mu_j G(P_j, M_k)\,\sigma_j.$$

Une variation $d\alpha_j = dR_j + i\,dX_j$ de l'admittance α_j du pavé j entraîne une variation du potentiel sonore au point M_k,

$$d\varphi(M_k) = \sum_h \left[\frac{\partial\mu_h}{\partial R_j} dR_j + \frac{\partial\mu_h}{\partial X_j} dX_j\right] G(P_h, M_k)\,\sigma_h$$

(expression valable seulement dans le domaine des petites variations). On voit donc qu'on peut mettre la variation du potentiel sonore au point M_k en fonction des variations d'admittance de tous les pavés sous la forme

$$d\varphi(M_k) = \sum_j \mathcal{R}^{kj} dR_j + \mathcal{X}^{kj} dX_j. \qquad (4)$$

Les quantités $\mathcal{R}^{kj}$ et $\mathcal{X}^{kj}$ sont accessibles à la mesure en faisant varier de façon connue les admittances α_j. La détermination des $\mathcal{R}^{kj}$ et des $\mathcal{X}^{kj}$ étant faite, si l'on impose alors une variation du potentiel sonore en un certain nombre de points M_k, les modifications d'admittance nécessaires seront données par la résolution d'un système d'équations du type (4). Pour être sûr que le système ait des solutions il suffira de prendre plus d'inconnues que d'équations, c'est-à-dire modifier plus de pavés qu'il n'y a de points à corriger. Il faudra en outre imposer la condition $X_j + dX_j \leq 0$

pour que les admittances corrigées correspondent à des matériaux physiques.

Conclusion. — La musique et la parole font intervenir essentiellement des régimes transitoires plutôt que des régimes permanents. Mais une transformation du type Fourier par exemple nous permet de ramener l'étude d'un régime transitoire à celle des régimes permanents en son pur sinusoïdal. Ainsi une condition sur un régime transitoire se traduira par une condition sur l'ensemble des régimes permanents en son pur. C'est pourquoi nous nous sommes attaché à la recherche d'une méthode permettant de nous rendre maître des régimes permanents sinusoïdaux, recherche dont les résultats nous permettront de résoudre les problèmes que peuvent poser les sons transitoires.

(*) Séance du 1er mars 1965.
(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1875.

(*Laboratoire d'Acoustique générale, Centre de Recherches physiques, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, 9e.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Capacité fondamentale et capacité moyenne d'une jonction pompée.* Note (*) de MM. **Pierre Frandon** et **Jean-Claude Hoffmann**, transmise par M. Léopold Escande.

On définit la capacité fondamentale et la capacité moyenne d'une jonction *p-n* bloquée. On donne les expressions de ces capacités en fonction de l'amplitude de la tension de pompe. Les résultats expérimentaux vérifient les relations théoriques.

Une jonction *p-n* bloquée constitue un condensateur dans lequel la charge Q est une fonction non linéaire de la tension V appliquée. Si les variations de cette tension sont sinusoïdales, d'amplitude V_e, il n'en est pas de même pour la charge qui peut être décomposée en série de Fourier :

$$Q(V_e, t) = \sum_{n=1}^{\infty} Q_n(V_e) \cos(n\omega t + \varphi_n). \tag{1}$$

Nous définissons une série de capacités harmoniques en posant

$$C_n(V_e) = \frac{Q_n(V_e)}{V_e}.$$

Dans cette série, la capacité fondamentale $C_1(V_e)$ joue un rôle prépondérant par rapport aux capacités d'ordre supérieur dans des circuits sélectifs résonnant à la fréquence fondamentale.

La relation (1) montre que la capacité dynamique dQ/dV_e est également décomposable en série de Fourier :

$$\frac{dQ}{dV_e}(V_e, t) = C_m + \sum_{n=1}^{\infty} C_{(n\omega)}(V_e) \cos(n\omega t + \psi_n).$$

La valeur moyenne C_m de cette capacité dynamique joue un rôle de grande importance dans l'amplification paramétrique puisqu'elle représente, à toute fréquence autre que la fréquence de pompe, la capacité apparente de la jonction bloquée.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que la variation de la capacité moyenne C_m en fonction de l'amplitude de la tension de pompe est donnée par la formule

$$\frac{C_m}{C_b} = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha+1)\ldots(\alpha+2p-1)}{(2.4.6.\ldots.2p)^2} \left(\frac{V_e}{V_0}\right)^{2p}, \tag{2}$$

avec

C_b, capacité statique de la jonction soumise à V_b;

Φ, hauteur de la barrière de potentiel;

V_b, tension continue, inférieure à Φ, comptée positivement si la jonction est polarisée dans le sens direct;

$V_0 = \Phi - V_b$;

V_e, amplitude de la tension alternative de pompe;

α, nombre positif inférieur à l'unité.

On démontre (²) que la capacité moyenne C_m est liée à la capacité fondamentale C_1 par la relation

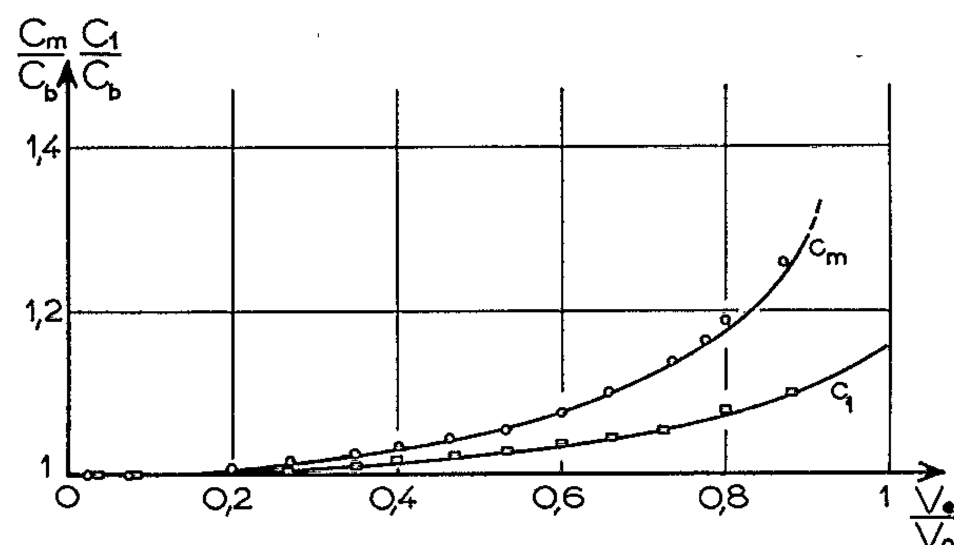
$$C_m = C_1 + \frac{V_e}{2}\frac{\partial C_1}{\partial V_e}. \tag{3}$$

Des formules (2) et (3) nous tirons

$$\frac{C_1}{C_b} = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha+1)\dots(\alpha+2p-1)}{(2.4.6.\dots.2p)^2(p+1)}\left(\frac{V_e}{V_0}\right)^{2p}. \tag{4}$$

La série C_m/C_b n'étant convergente que pour $0 \leqq V_e/V_0 < 1$, la capacité fondamentale C_1 n'est pas définie pour $V_e/V_0 = 1$.

Le graphique donne une représentation des expressions (2) et (4) en fonction de V_e/V_0 pour une valeur particulière de α ($\alpha = 0{,}44$).



Pour vérifier les formules établies, nous avons utilisé un varactor type SC-15 « Transitron » pour lequel $\alpha = 0{,}44$ et $\Phi = 0{,}75$ V, pompé à une fréquence de 28 kHz. La capacité moyenne C_m a été mesurée à l'aide d'un pont de Sauty dont l'équilibre est réalisé à la fréquence d'une tension de signal (18 kHz) en plaçant un filtre sélectif en série avec le détecteur. La capacité fondamentale C_1 est mesurée à la fréquence de la tension de pompe. Nous obtenons une bonne vérification des courbes théoriques puisque l'écart des points expérimentaux aux courbes théoriques n'excède jamais 2 %.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(¹) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1749.

(²) A. Korpel et V. Ramaswamy, *Some useful relations between non linear capacitance parameters* (*Proc. I. E. E. E.*, juillet 1963, p. 1044-1045).

(*Laboratoire d'Électronique et Haute Fréquence de l'E.N.S.E.E.H.T.,*
2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.)

MAGNÉTISME. — *Anisotropie de l'aimantation et variation des constantes d'anisotropie avec le champ.* Note (*) de M. **Guy Aubert**, transmise par M. Louis Néel.

Une relation entre l'anisotropie de l'aimantation et les constantes d'anisotropie magnétocristalline est démontrée. L'anisotropie de l'aimantation du nickel à température ambiante a été mesurée en fonction du champ par deux méthodes différentes et l'on trouve à cette température que $\partial K_1/\partial H = 0$.

L'énergie magnétocristalline. — Considérons l'unité de masse d'un cristal ferromagnétique placé dans un champ extérieur $\vec{H}$ suffisant pour le saturer, c'est-à-dire pour qu'il soit monodomaine. Soient $\vec{\sigma}$ l'aimantation par unité de masse, $\vec{M}$ l'aimantation par unité de volume, N le coefficient de champ démagnétisant de l'échantillon. $\vec{H}_i = \vec{H} - N\vec{M}$ est le champ effectif à l'intérieur de l'échantillon.

On introduit habituellement les constantes d'anisotropie en écrivant l'énergie libre du cristal par unité de masse :

$$F = E_a - \vec{H}.\vec{\sigma} + \frac{1}{2} N\vec{M}.\vec{\sigma},$$

où $-\vec{H}.\vec{\sigma}$ est l'énergie d'interaction avec le champ extérieur, $(1/2)N\vec{M}.\vec{\sigma}$ l'énergie du champ démagnétisant et E_a l'énergie magnétocristalline qu'on peut développer en harmoniques sphériques $Y_n^m(\theta, \varphi)$, sous la forme $E_a = \sum_n B_n \sum_{m=-n}^{n} C_n^m Y_n^m(\theta, \varphi)$. Dans cette expression θ et φ représentent la direction de l'aimantation par rapport au cristal, C_n^m sont des nombres déterminés par la symétrie du réseau cristallin et B_n sont les constantes d'anisotropie caractérisant uniquement le matériau et indépendantes de la forme de l'échantillon.

Considérons maintenant l'énergie interne U par unité de masse du cristal. Elle est fonction de quatre variables indépendantes : l'entropie S et l'aimantation par unité de masse $\vec{\sigma}$,

$$U = U(S, \vec{\sigma}) = U(S, \sigma, \theta, \varphi),$$

où $\sigma = |\vec{\sigma}|$, $dU = T dS + \vec{H}.d\vec{\sigma}$; $\vec{H}$ est toujours ici le champ extérieur appliqué à l'échantillon. On ne considère pas dans cette expression de l'énergie interne le terme $-\vec{H}.\vec{\sigma}$ d'interaction avec le champ extérieur. Soient H_σ, H_θ, H_φ les composantes de $\vec{H}$ dans le système de coor-

données sphériques considéré. Introduisons la fonction de Gibbs $G(T, H_\sigma, \theta, \varphi) = U - TS - \sigma H_\sigma$. Les quatre variables indépendantes de G sont T, H_σ, θ et φ,

$$dG = - S\, dT - \sigma\, dH_\sigma + H_\theta \sigma\, d\theta + H_\varphi \sigma \sin\theta\, d\varphi,$$

d'où l'on tire la relation

$$\sigma = - \frac{\partial G}{\partial H_\sigma}. \tag{1}$$

On peut développer G en harmoniques sphériques suivant la forme

$$G = \sum_n B'_n (T, H_\sigma) \sum_{m=-n}^{n} C'^m_n Y^m_n (\theta, \varphi),$$

en introduisant des constantes d'anisotropie B'_n dont nous connaissons maintenant les variables indépendantes. Cette dernière introduction des constantes d'anisotropie a été faite par E. R. Callen et H. B. Callen [1]. Mais cette expression caractérise les propriétés anisotropes de l'*échantillon monocristallin* considéré et les C'^m_n sont déterminés par les conditions de symétrie non seulement du réseau cristallin mais aussi de l'échantillon.

Les constantes d'anisotropie caractéristiques du matériau sont donc les B_n et non les B'_n et ce sont les B_n et leurs variations qui sont calculées dans les différents modèles théoriques proposés pour l'anisotropie. Les relations de passage entre les B_n et les B'_n sont faciles à établir dans le cas d'un échantillon *sphérique*. En effet, à ce moment-là $C'^m_n = C^m_n$. On peut, d'autre part, développer σ en harmoniques sphériques suivant la forme

$$\sigma = \sum_n \sigma_n \sum_{m=-n}^{n} C^m_n Y^m_n (\theta, \varphi)$$

ainsi que

$$\frac{1}{2} N \vec{M} . \vec{\sigma} = \sum_n s_n \sum_{m=-n}^{n} C^m_n Y^m_n (\theta, \varphi).$$

On a, d'autre part,

$$G = E_n + \frac{1}{2} N \vec{M} . \vec{\sigma} - \sigma H_\sigma,$$

d'où

$$B'_n = B_n - \sigma_n H_\sigma + s_n. \tag{2}$$

L'anisotropie de l'aimantation. — Du fait de l'existence de l'énergie magnétocristalline l'aimantation d'un cristal (comme d'ailleurs toute autre propriété magnétique du cristal) dépend non seulement de la température et du champ appliqué, mais aussi de la direction considérée dans le cristal.

Nous avons dans le paragraphe précédent développé σ en harmoniques sphériques et la relation (1) donne la relation

(3) $$\sigma_n = -\frac{\partial B'_n}{\partial H_\sigma}$$

démontrée précédemment par E. R. Callen et H. B. Callen [1] qui ont également calculé σ_n dans un modèle de champ moléculaire. Par ailleurs, S. H. Charap [2] a calculé σ_n à basse température dans un modèle d'ondes de spin. Des relations (2) et (3), on tire

$$\frac{\partial B_n}{\partial H_\sigma} = H_\sigma \frac{\partial \sigma_n}{\partial H_\sigma} - \frac{\partial s_n}{\partial H_\sigma}.$$

Mais

$$NM \frac{\partial \sigma}{\partial H_\sigma} = \sum_n \frac{\partial s_n}{\partial H_\sigma} \sum_{m=-n}^{n} C_n^m Y_n^m (\theta, \varphi),$$

d'où

$$\frac{\partial s_n}{\partial H_\sigma} = NM \frac{\partial \sigma_n}{\partial H_\sigma} \quad \text{et} \quad \frac{\partial B_n}{\partial H_\sigma} = (H_\sigma - NM) \frac{\partial \sigma_n}{\partial H_\sigma}.$$

Nous obtenons donc la relation suivante :

(4) $$\frac{\partial B_n}{\partial H_{i\sigma}} = H_{i\sigma} \frac{\partial \sigma_n}{\partial H_{i\sigma}}$$

entre les variations avec le champ des constantes d'anisotropie et de l'anisotropie de l'aimantation.

Mesure de l'anisotropie de l'aimantation. — Considérons le cas d'un cristal cubique placé dans un champ extérieur qui peut tourner dans un plan (001). L'aimantation $\vec{M}$ se trouve alors par raison de symétrie dans ce même plan et l'énergie d'anisotropie par unité de volume s'écrit

$$E_a = K_0 + \frac{K_1}{8} (1 - \cos 4\psi),$$

où ψ est l'angle de l'aimantation avec l'axe [100]. Le module de l'aimantation est

$$M = M_0 + \frac{M_1}{8} (1 - \cos 4\psi).$$

Il est facile de montrer que le couple exercé par l'échantillon supposé sphérique est

$$\Gamma = \frac{K'_1}{2} \sin 4\psi, \qquad \text{où} \quad K'_1 = K_1 - M_1 H_{iM},$$

H_{iM} étant la projection de $\vec{H}_i$ suivant la direction de $\vec{M}$. D'une manière générale, les mesures de couples permettent de déterminer les constantes B'_n et non les B_n. On peut donc obtenir M_1 par la relation

$$M_1 = -\frac{\partial K'_1}{\partial H_M}.$$

C'est ce qu'ont mesuré J. Veerman, J. J. M. Franse et G. W. Rathenau [3] pour le fer et le nickel, mais il faut remarquer qu'ils ont déterminé ainsi $\partial K'_1/\partial H_M$ donc M_1 mais qu'ils n'ont pas déterminé $\partial K_1/\partial H_M$.

Nous avons déterminé directement M_1 du nickel à la température ambiante (20°C) en mesurant la variation de l'aimantation en fonction de ψ dans un plan (001) d'un échantillon sphérique, par la méthode suivante : une sphère monocristalline de nickel tourne à vitesse constante autour d'un axe [001], elle est placée dans un champ magnétique uniforme et l'on mesure la force électromotrice induite dans un système de bobines fixes entourant la sphère. On trouve pour des champs extérieurs $\vec{H}$ variant entre 3000 et 12000 Oe $M_1 = 0{,}24 \pm 0{,}02$ gauss.

Nous avons d'autre part déterminé K'_1 en fonction du champ par des mesures de couple sur un autre échantillon également sphérique. On trouve que $K'_1 = K_1 - M_1 H_i$ présente une variation parfaitement linéaire en fonction du champ avec $M_1 = 0{,}237 \pm 0{,}008$ gauss, dans le même intervalle de champ que précédemment. Dans cette dernière expérience les valeurs de K'_1 sont déterminées avec une précision relative de l'ordre de 10^{-3}. La relation (4) donne donc $\partial K_1/\partial H_{iM} = 0$ ou bien tenant compte de la précision des expériences, $\partial K_1/\partial H_{iM}$ est au plus égal à quelques ergs/(cm^3.kOe) à la température ambiante.

En conséquence, les arguments développés par J. Veerman et G. W. Rathenau [4] pour montrer l'existence d'une correspondance fonctionnelle $K_1[M(T, H)]$ ne semblent plus fondés.

Une étude plus détaillée en particulier du point de vue expérimental sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) E. R. Callen et H. B. Callen, *J. Phys. Chem. Solids*, 16, 1960, p. 310-328.
(2) S. H. Charap, *Phys. Rev.*, 119, n° 5, 1960, p. 1538-1542.
(3) J. Veerman, J. J. M. Franse et G. W. Rathenau, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 947-951.
(4) J. Veerman et G. W. Rathenau, *Proc. of the Inter. Conf. on Magnetism*, Nottingham, 1964 (sous presse).

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*, B. P. n° 319, *chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Application de la méthode de perturbation aux systèmes périodiques de retard.* Note (*) de M. **Georges Boudouris**, présentée par M. Louis de Broglie.

En faisant appel à la méthode de perturbation, on établit une relation permettant la mesure de l'impédance de couplage des systèmes périodiques de retard à n'importe quelle fréquence de leur bande passante.

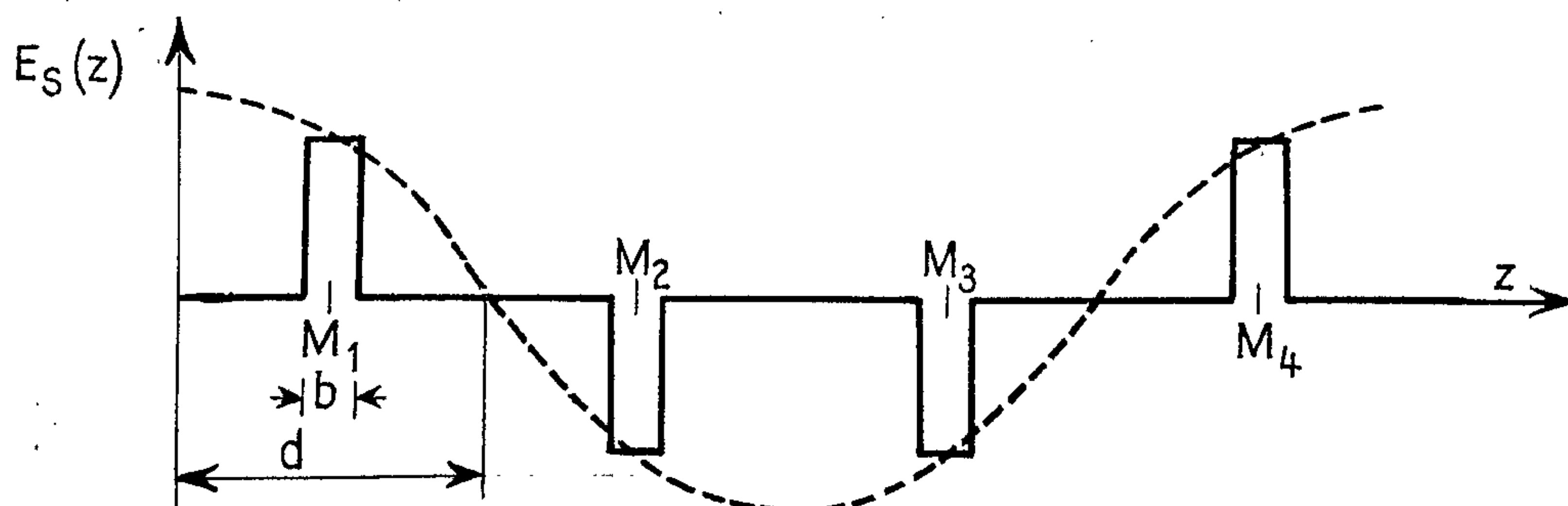
La méthode de perturbation [dont on peut trouver une discussion et diverses applications dans ([1])] s'applique également aux systèmes périodiques de retard [([2]), ([3])]. En plus des travaux déjà effectués dans ce sens [([4]) à ([8])], nous donnons ici une application destinée à la mesure de l'impédance de couplage des systèmes périodiques. Pour le $n^{\text{ième}}$ harmonique spatial E_n du champ électrique longitudinal, suivant l'axe z du système, l'impédance de couplage s'écrit (en unités M. K. S. A. rationalisées) :

$$Z_n = \frac{|E_n|^2}{2W\beta_n^2 u_g}, \tag{1}$$

W étant l'énergie électromagnétique par unité de longueur du système, u_g la vitesse de groupe et $\beta_n = \beta_0 + (2\pi n/d)$ la constante de propagation du $n^{\text{ième}}$ harmonique spatial (nous considérons un système périodique de N éléments identiques, par exemple de N cavités résonnantes couplées entre elles, chaque élément occupant la distance d d'un pas du système).

Nous allons déterminer Z_n, à l'aide de la méthode de perturbation, dans un cas particulier, et nous généraliserons ensuite le résultat.

1. *Cas particulier* $\beta_0 d = \pi/2$. — Plaçons-nous en régime stationnaire, en court-circuitant les deux extrémités du système, et admettons l'approximation selon laquelle l'amplitude du champ longitudinal correspondant $E_s(z)$ varie suivant des créneaux, dont la hauteur se représente par la loi du cosinus (*figure*).



Pour appliquer la méthode de perturbation, introduisons au point M, milieu d'un des éléments du système, un petit échantillon perturbateur. Nous choisissons, pour simplifier, un échantillon sphérique diélectrique,

ayant des paramètres (par rapport au vide) $\varepsilon > 1$, $\mu = 1$ et des pertes négligeables. La variation relative de la fréquence de résonance du système, provoquée par l'introduction de ce petit échantillon, sera [1] :

$$(2) \qquad \frac{\Delta f}{f_0} = -A\frac{|E_s(m)|^2}{W_s}, \qquad \text{avec} \quad A = \frac{3}{4}\left(\frac{4}{3}\pi a^3\right)\varepsilon_0\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2},$$

$m = 1, 2, \ldots$ étant le numéro d'ordre de l'élément;
W_s l'énergie électromagnétique du système résonnant;
a le rayon de l'échantillon et $\varepsilon_0 = 10^{-9}/36\pi\,\mathrm{H/m}$.

Dans le cas particulier où nous nous sommes placé, $-\Delta f/f_0 = F_0$ est une constante positive et l'équation (2) fournit le module $|E_s(m)|$, également constant. Afin de rétablir le signe algébrique de l'amplitude $E_s(m)$, nous multiplions par le facteur $\sqrt{2}\cos[(2m-1)(\pi/4)]$:

$$(3) \qquad E_s(m) = \sqrt{\frac{2W_sF_0}{A}}\cos\left[(2m-1)\frac{\pi}{4}\right].$$

Le $n^{\text{ième}}$ harmonique spatial sera alors :

$$(4) \qquad E_{sn} = \frac{2}{Nd}\int_0^{Nd} E_s(z).\cos\beta_n z.dz = \frac{2}{Nd}\sum_{m=1}^{N} E_s(m)\int_{z_{m1}}^{z_{m2}}\cos\beta_n z.dz,$$

où :

$$z_{m1} = \frac{1}{2}[(2m-1)d - b] \qquad \text{et} \qquad z_{m2} = \frac{1}{2}[(2m-1)d + b] \quad (\textit{figure}).$$

Il en résulte :

$$(5) \qquad E_{sn} = \pm\frac{4}{N\beta_n d}\sqrt{\frac{2W_sF_0}{A}}\sin\frac{\beta_n b}{2}\sum_{m=1}^{N}\cos^2\left[(2m-1)\frac{\pi}{4}\right].$$

La somme, qui figure en facteur, est égale à N/2. Ayant ainsi exprimé E_{sn} et en tenant compte, pour passer du régime stationnaire au régime de propagation, que $(E_{sn})^2/W_s = 2(E_n)^2/WNd$, nous obtenons de l'équation (1) :

$$(6) \qquad Z_n = \frac{2Nd^3F_0}{A(\beta_n d)^4 u_g}\sin^2\frac{\beta_n b}{2},$$

résultat valable, rappelons-le, dans le cas particulier $\beta_0 d = \pi/2$.

2. *Généralisation.* — On peut maintenant obtenir l'impédance de couplage à une fréquence quelconque de la bande passante du système périodique, de la façon suivante.

En régime de propagation, le $n^{\text{ième}}$ harmonique spatial est :

$$(7) \qquad E_n = \frac{2}{Nd}\int_0^{Nd} E(z).\cos\beta_n z.dz.$$

Nous admettons pour la distribution de $E(z)$ la variation en créneaux (*figure*), suivant la loi $E(m) = E_0 \cos[(2m - 1)(\beta_0 d/2)]$, E_0 étant une constante et $\beta_0 d$ quelconque. En reprenant le calcul précédent, nous trouvons :

$$(8) \qquad E_n = \frac{4E_0}{N\beta_n d} \sin\frac{\beta_n b}{2} \sum_{m=1}^{N} \cos^2\left[(2m-1)\frac{\beta_0 d}{2}\right].$$

La facteur somme est encore égal à N/2 (en excluant les valeurs limites de $\beta_0 d$ multiples entiers de π). Il en résulte :

$$(9) \qquad E_n = \frac{2E_0}{\beta_n d} \sin\frac{\beta_n b}{2}.$$

Cherchons, en outre, à exprimer l'énergie W. Pour un élément quelconque du système, son énergie peut s'écrire :

$$W(m) = \frac{1}{C} |E(m)|^2,$$

C étant un coefficient de forme, commun à tous les éléments. L'énergie W par unité de longueur du système sera donc :

$$(10) \qquad W = \frac{1}{Nd} \sum_{m=1}^{N} W(m) = \frac{(E_0)^2}{2Cd}.$$

L'introduction de (9) et (10) dans (1) donne :

$$(11) \qquad Z_n = \frac{4Cd^3}{(\beta_n d)^4 u_g} \sin^2\frac{\beta_n b}{2}.$$

En éliminant le coefficient C entre (6) et (11), et en tenant compte de (2), nous obtenons finalement :

$$(12) \qquad Z_n = 72.10^9 \frac{Nd^3}{(\beta_n d)^4 u_g} \sin^2\frac{\beta_n b}{2}\left(\frac{1}{a^3}\,\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon-1}\right).F_0.$$

Cette relation fournit l'impédance de couplage Z_n par la mesure de F_0, lorsqu'on connaît la caractéristique de dispersion du système périodique. La précision est limitée, en premier lieu, par l'approximation concernant la distribution du champ longitudinal $E(z)$.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) G. Boudouris, *Ann. Téléc.*, 19, 1964, p. 63; *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2499.
(2) J. C. Slater, *Microwave Electronics*, Van Nostrand, New York, 1950.
(3) A. F. Harvey, *Microwave Engineering*, Academic Press, London, 1963.
(4) E. J. Nalos, *Proc. I. R. E.*, 42, 1954, p. 1508.
(5) A. W. Aikin, *Wireless Engr.*, 32, 1955, p. 230.
(6) R. Müller, *Arch. elektr. Ubertr.*, 10, 1956, p. 424.
(7) P. R. Mc Issaac et C. C. Wang, *Proc. I. R. E.*, 48, 1960, p. 904.
(8) M. D. Sirkis, *Trans. I. R. E.*, MTT-8, 1960, p. 251.

(*Laboratoire de Radioélectricité de l'École Supérieure d'Électricité, 10, avenue Pierre-Larousse, Malakoff, Seine.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Spectre continu d'émission d'un « jet de chalumeau à plasma d'argon » dans le visible et l'infrarouge lointain.* Note (*) de MM. **François Cabannes**, **Joseph Chapelle** et **Alassane Sy**, présentée par M. Alfred Kastler.

Étude du spectre d'émission d'un jet de chalumeau à plasma d'argon dans le visible ($16\,000 < \sigma < 30\,000\ \mathrm{cm^{-1}}$) et l'infrarouge lointain ($300 < \sigma < 2\,000\ \mathrm{cm^{-1}}$) pour une puissance électrique de 7,2 kW.
A partir des mesures effectuées dans l'infrarouge lointain, on montre que la plus grande partie du rayonnement visible est un rayonnement de recombinaison. On compare les résultats expérimentaux avec les formules établies pour les arcs par W. Finkelnburg et Th. Peters (1).

1. *Nature du rayonnement.* — Nous avons déjà montré (2) que le rayonnement continu émis dans l'infrarouge lointain ($300 < \sigma < 2\,000\ \mathrm{cm^{-1}}$) pouvait être interprété comme un rayonnement de bremsstrahlung dû aux rencontres électrons-ions. Nous avions calculé la luminance spectrale B (σ, T) du plasma à partir des valeurs théoriques du coefficient d'absorption $\alpha(\sigma, T)$ (3) en appliquant la loi de Kirchhoff; après avoir calculé les fréquences de collision électron-atome neutre (4) et électron-ion (5), on constate que la première de ces fréquences est négligeable et que, par suite, le rayonnement de freinage provenant des collisions électron-atome neutre n'intervient pas. Tenant compte de l'expression de la fréquence de collision $\bar{\nu}_{cei}$ (5), et supposant le plasma optiquement mince, ce qui est justifié pour $\sigma > 700\ \mathrm{cm^{-1}}$, on trouve

$$(1)\quad B(\sigma, T) = \frac{8e^6}{m^2c^2}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, n_e^2\, G(T)\, d\, \frac{hc\sigma}{kT}\left(e^{\frac{hc\sigma}{kT}} - 1\right)^{-1} = B_1(T)\, \frac{hc\sigma}{kT}\left(e^{\frac{hc\sigma}{kT}} - 1\right)^{-1};$$

$B_1(T)$ est déduit de nos mesures dans l'infrarouge lointain (2) et les valeurs du bremsstrahlung calculées par (1) sont portées sur la figure (courbe 1).

Nous avons mesuré B (σ, T) en valeur absolue, dans le visible, à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 12 C, en utilisant une lampe à ruban de tungstène comme source de référence. Les valeurs expérimentales sont portées sur la figure. Nous n'avons pas reporté les mesures faites entre 3 000 et 16 000 cm⁻¹, qui sont imprécises à cause des raies intenses de l'argon dans ce domaine.

On voit que dans le visible le bremsstrahlung n'est qu'une faible partie du rayonnement continu émis : pour $\sigma = 22\,570\ \mathrm{cm^{-1}}$,

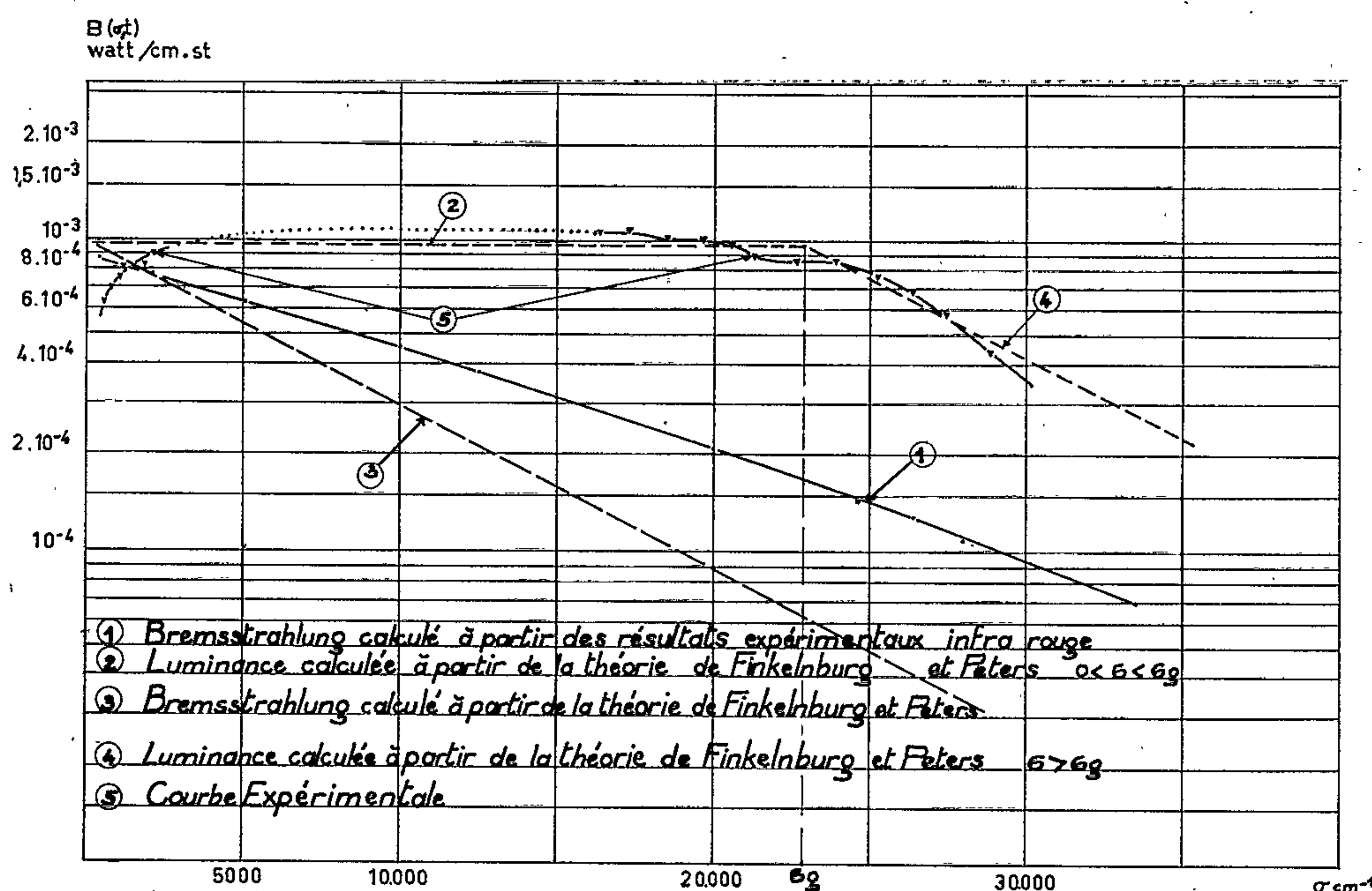
$$\frac{B_{\text{bremsstrahlung}}}{B_{\text{total}}} = 0{,}2.$$

Puisque le rayonnement de freinage dû aux collisions électron-atome neutre est négligeable, le spectre continu visible est un spectre de recombinaison.

2. *Théorie de Peters et Finkelnburg.* — Il est intéressant de confronter nos résultats expérimentaux avec la théorie de Peters et Finkelnburg ([1]) relative à l'émission continue de bremsstrahlung et de recombinaison dans l'arc électrique. Ces auteurs utilisent les résultats de Kramers ([6]) valables pour les ions hydrogénoïdes. L'énergie rayonnée par un électron dans le champ d'un ion et par intervalle de fréquence se calcule rigoureusement à partir de l'électromagnétisme classique dans deux cas asymptotiques :

— chocs très proches de l'ion, pour lesquels la trajectoire de l'électron est une parabole; ce type de collision contribue en grande partie à l'émission dans le visible;

— chocs lointains, pour lesquels les trajectoires peuvent être considérées comme rectilignes et qui correspondent à l'émission dans le domaine radioélectrique.



En outre, Peters et Finkelnburg admettent qu'à partir d'un certain niveau (l'origine des énergies étant la limite d'ionisation), les niveaux de l'ion sont suffisamment rapprochés pour former un continuum. Selon cette théorie, la luminance spectrale totale $B_t(\sigma, T)$ comprenant le bremsstrahlung et le rayonnement de recombinaison, peut s'écrire pour $0 < \sigma < \sigma_g$

$$B_t(\sigma, T) = \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} \frac{e^6}{m^2 c^2} \sqrt{\frac{m}{2\pi k T}} Z^2 n_0^2 d = B_2(T), \tag{2}$$

alors que la luminance correspondant au bremsstrahlung $B'(\sigma, T)$ est

$$B'(\sigma, T) = B_2(T)\, e^{-\frac{hc\sigma}{kT}}; \tag{3}$$

pour $\sigma_g < \sigma$,

$$(4) \qquad \mathrm{B}_t(\sigma, \mathrm{T}) = \mathrm{B}_2(\mathrm{T})\, e^{-\frac{hc}{k\mathrm{T}}(\sigma - \sigma_g)}.$$

Enfait, il convient de remplacer Z par $(\overline{\mathrm{Z} + s})$ dans le visible, pour tenir compte du fait que l'électron subit l'action d'une charge plus grande lorsqu'il se rapproche de l'ion.

Les formules précédentes ont été établies dans le cas de trajectoires paraboliques et sont vérifiées dans le visible; pour les valeurs moins élevées de σ, il faut multiplier $\mathrm{B}_t(\sigma, \mathrm{T})$ par le facteur correctif de Gaunt $g(\sigma)$ qui peut atteindre des valeurs élevées dans l'infrarouge lointain [3].

Les valeurs déduites des relations (2) et (4) sont reportées sur la figure (courbes 2 et 4).

On constate qu'on recoupe les résultats expérimentaux dans le visible et l'infrarouge proche ($2\,000 < \sigma < 30\,000\ \mathrm{cm}^{-1}$), où le plasma est optiquement mince. Il est probable que le produit $g(\sigma).\ (\overline{\mathrm{Z} + s})^2$ reste constant, $(\overline{\mathrm{Z} + s})$ augmentant et $g(\sigma)$ diminuant avec σ.

Le fond continu commence à décroître exponentiellement à partir de $\sigma_g = 24\,000\ \mathrm{cm}^{-1}$ et l'on peut remarquer que les niveaux de l'atome d'argon deviennent serrés à partir du niveau $2p_{10}$ situé à $23\,007\ \mathrm{cm}^{-1}$ sous la limite d'ionisation. La courbe 4 a été tracée pour une température $\mathrm{T} = 12\,200^{\circ}\mathrm{K}$ (valeur déterminée par l'élargissement de H_β [7] ou par l'application de la loi de Kirchhoff [2], et pour $\sigma_g = 23\,007\ \mathrm{cm}^{-1}$.

On peut déterminer $(\overline{\mathrm{Z} + s})^2$ à partir des valeurs de la luminance dans le visible, on trouve $(\overline{\mathrm{Z} + s}) = 4$, alors que Maecker et Finkelnburg [8] adoptent dans les arcs de gaz rare $(\overline{\mathrm{Z} + s})^2 \simeq 2$.

On constate que le bremsstrahlung constitue presque entièrement le rayonnement continu émis par le plasma pour $\sigma < 2\,000\ \mathrm{cm}^{-1}$, comme nous l'avions déjà indiqué [2], mais que dans le visible le rayonnement de recombinaison est quatre à cinq fois plus intense que le bremsstrahlung.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) W. Finkelnburg et Th. Peters, *Kontinuierliche Spektren*, Handbuch der Physik, Springer-Verlag, Berlin, 28, 1957, p. 79.

(2) F. Cabannes, J. Chapelle et A. Sy, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1714.

(3) J. F. Denisse, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 164.

(4) S. C. Brown, *Basic data of plasma Physics*, John Wiley, N. Y., 1959.

(5) Chapman et Cowling, *The mathematical theory of non Uniform gases*, Cambridge University Press, 1953, p. 178.

(6) H. A. Kramers, *Phil. Mag.*, 46, 1923, p. 386.

(7) A. Sy, *Thèse*, Paris, octobre 1964; *Revue des Hautes Températures*, 2, n° 1, 1965.

(8) H. Maecker et Th. Peters, *Z. Physik*, 139, 1954, p. 448-463.

(*Laboratoire des Échanges thermiques, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption du radical benzyle piégé dans une matrice cristalline de méthylcyclohexane à la température de l'air liquide.* Note (*) de MM. **Jean Ripoche**, **Roger Le Doucen** et **Christian Vallée**, présentée par M. Alfred Kastler.

1. L'un de nous ([1]) a montré qu'il est possible de piéger à basse température, dans une matrice de méthylcyclohexane, le toluène et le radical benzyle qui en dérive par dissociation photochimique. Cette dissociation est produite par photolyse-éclair; les détails du dispositif sont donnés dans d'autres publications [([2]), ([3]), ([4])].

Si la matrice de méthylcyclohexane est cristalline, le spectre de fluorescence du radical benzyle est finement résolu à la température de 83°K. Le spectre est constitué d'une trentaine de bandes parfaitement visibles et de quelques autres dont la détermination est moins sûre. La première bande observée se trouve à 4 619,6 Å (vide) [21 647 cm^{-1} (vide)].

Au cours de l'étude de la fluorescence, nous avons observé, sur le fond continu du spectre, dans le domaine des longueurs d'onde inférieures à celle de la première bande de fluorescence, des bandes d'absorption très voisines des bandes les plus intenses que G. Porter et E. Strachan ont observées à 22 090, 22 850 et 23 090 cm^{-1} dans un verre rigide de mélange dit « M. P. » ([5]). Ces bandes participent à la structure de la transition électronique entre l'état fondamental et le premier état excité du benzyle.

Nous avons poursuivi l'étude du spectre d'absorption en employant des cuves de laiton à fenêtres de quartz, d'un modèle un peu différent de celui déjà utilisé ([6]) afin de disposer de cuves de différentes épaisseurs s'échelonnant entre 0,5 et 15 mm. Le spectre est photographié avec un spectrographe Huet A II. Les sources étant soit une lampe à ruban de tungstène (Philips P.R. 56), soit une lampe à xénon haute pression (X.B.O. 1600).

Nous avons dû augmenter la concentration en toluène pour tenter d'accroître la concentration en radicaux. Au cours de ces expériences, la concentration couramment utilisée est 0,1 M/l de toluène dans le méthylcyclohexane, alors que le spectre de fluorescence déjà publié ([1]) a été obtenu à une concentration de 10^{-2} M/l. A la concentration de 0,1 M/l le spectre de fluorescence est bien résolu. Cependant, le spectre d'absorption est très faible et les bandes restent relativement larges. Une difficulté supplémentaire vient s'ajouter du fait que la diffusion de la lumière par les cristaux de méthylcyclohexane croît rapidement avec la fréquence. Ceci rend difficile le pointage des maximums des bandes avec une très grande précision.

2. La figure 1 représente un spectrogramme d'absorption. Le spectre comprend 12 bandes. Les bandes larges sont pointées à 15 cm^{-1} près.

Aucune bande n'apparaît avec certitude au voisinage de la bande o—o de fluorescence. Porter a obtenu dans le mélange « M.P. » un spectre moins riche (7 bandes) ; mais il a mis en évidence une bande à 4 635 Å (21 580 cm^{-1}). Pour l'analyse que nous proposons (tableau I), nous supposerons que la bande o—o est située à 21647 cm^{-1} (bande o—o de fluorescence). Six fréquences permettent d'interpréter toutes les bandes du spectre (433, 673, 882, 1042, 1206 et 1452 cm^{-1}). Nous voyons apparaître ici des bandes non encore observées dans le spectre d'absorption : 673, 1042, 1206 et 1452 cm^{-1} qui sont dues à des modes normaux de vibration.

TABLEAU I.

Spectre d'absorption du radical benzyle dans le méthylcyclohexane cristallin.

					Attribution.	
N°	λ_{vide} (Å).	ν_{vide} (cm^{-1}).	I.	Δν.	Structure permise.	Structure interdite.
1...	4 619,6	21 647	–	0	o—o de fluorescence	–
2...	4 529,0	22 080	10	433	–	o+433
3...	4 480,3	22 320	3	673	o+ 673	–
4...	4 438,7	22 529	2	882	o+ 882	–
5...	4 407,4	22 689	2	1042	o+1042	–
6...	4 384,0	22 810	0,5	1163 (*)	–	–
7...	4 375,8	22 853	5	1206	o+1206	–
8...	4 329,2	23 099	3	1452	o+1452	o+433+1042(—23)
9...	4 292,6	23 296	2	1649	–	o+433+1206(+10)
10...	4 273,1	23 402	1	1755	o+2×882(—9)	–
11...	4 253,2	23 512	2	1865	o+673+1206(—14)	o+433+1452(—20)
12...	4 225,8	23 664	2	2017	–	o+433+673+882(+29)
13...	4 155,4	24 065	2	2418	o+2×1206(+6)	–

(*) Incertaine.

Pour avoir une connaissance plus complète de l'état excité du benzyle, nous avons tenté une comparaison entre le spectre d'absorption et le

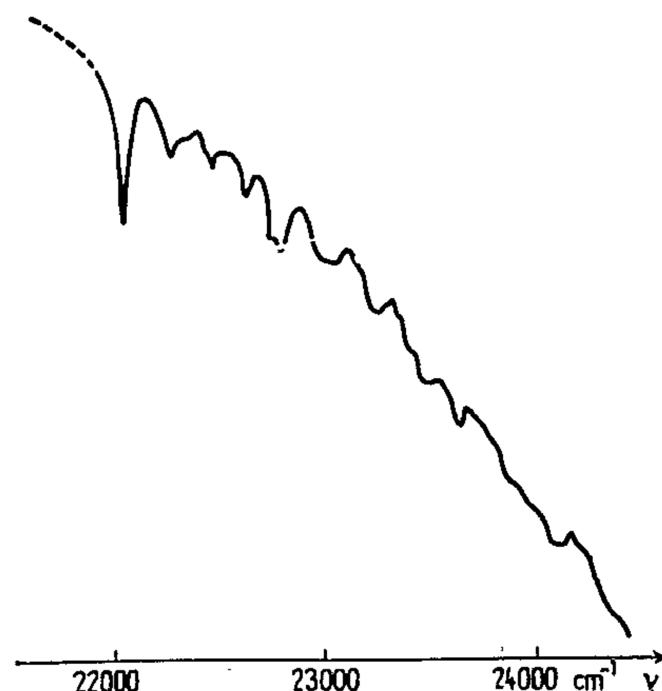


Fig. 1. — Spectrogramme d'absorption du radical benzyle dans une matrice cristalline de méthylcyclohexane.

spectre de fluorescence obtenus dans une même matrice de méthylcyclohexane pour attribuer un type de symétrie bien défini aux vibrations observées. Les types de symétrie des vibrations de l'état fondamental ont été déterminés en supposant que le radical benzyle possède la symétrie C_{2v} et en comparant nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs pour les dérivés monosubstitués du benzène, en particulier N. Ginsburg et W. Robinson (7), A. Bass (8), J. Kahane (9) (études en phase gazeuse des spectres électroniques), J.M. Lebas [(10), (11)], C. Garrigou-Lagrange (12), G. Peregudov et M. Kovner (13), P. Delorme (14) (études dans l'infrarouge). Nous considérons également l'étude faite par L. Grajcar

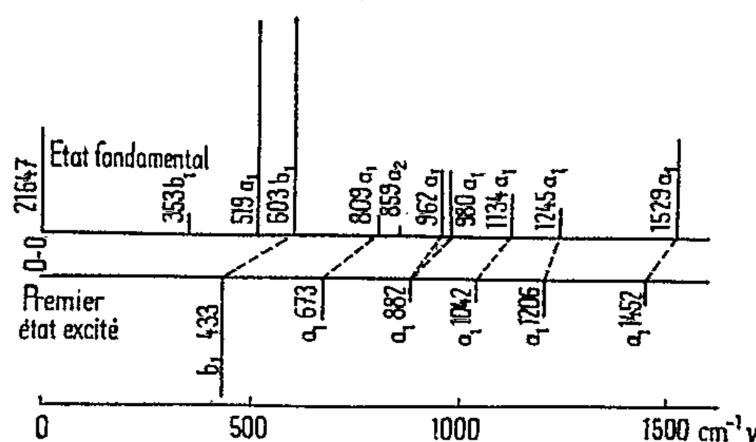


Fig. 2. — Comparaison des fréquences de vibration dans l'état fondamental et dans l'état excité.

et S. Leach (15), du spectre de fluorescence du radical benzyle piégé dans une matrice de cyclohexane monoclinique à 77°K.

Pour la fréquence 433 nous avons choisi le mode de vibration 6 *b* plutôt que le 6 *a*, ce qui permet de faire apparaître autour de la vibration 6 *b* une structure interdite comme dans les spectres électroniques des dérivés monosubstitués du benzène et le spectre de fluorescence du benzyle piégé dans le méthylcyclohexane (16).

TABLEAU II.

Fréquence de vibration du radical benzyle dans le méthylcyclohexane cristallin.

Type de symétrie.	Mode de vibration.	État fondamental ν (cm⁻¹).	État excité ν (cm⁻¹).
b_1	δ (φ — X) (*)	353	–
a_1	6 *a*	519	–
b_1	6 *b*	603	433
a_1	12	809	673
a_2	10 *a*	859	–
a_1	1	962 (***)	882
a_1	18 *a*	980 (***)	
a_1	9 *a*	1134	1042
a_1	ν (φ — X) (**)	1245	1206
a_1	8 *a*	1529	1452

(*) 18 *b* ou 15 : P. Delorme (14).
(**) 2 ou 7 *a* : Mlle J.-M. Lebas (11).
(***) Attribution provisoire.

Dans le tableau II, nous regroupons les fréquences de vibration observées dans l'état excité et celles observées dans l'état fondamental. La figure 2 donne la position relative des fréquences de vibration à partir de la bande 0—0 à 21 647 cm^{-1} et les rapprochements qu'il nous semble raisonnable de faire.

Dans le spectre de fluorescence une seule vibration du type a_2 apparaît très faiblement (vibration 10 *a* : 859 cm^{-1}), mais aucune vibration du type b_2 n'a été observée.

W. Bingel ([17]), H. Longuet-Higgins ([18]), Y. Mori ([19]), J. Baudet et G. Berthier ([20]) ont montré, dans leurs études théoriques, qu'une transition électronique peut s'effectuer entre l'état fondamental $^2B_2$ et le premier état excité $^2A_2$. Ceci explique pourquoi aucune vibration du type b_2 n'apparaît puisqu'alors les vibrations de ce type sont interdites par raison de symétrie.

Nos résultats semblent donc confirmer que le groupe de symétrie auquel appartient le radical benzyle est bien le groupe C_{2v} et que la transition électronique étudiée est une transition $^2A_2$ — $^2B_2$. Le spectre d'absorption que nous avons obtenu dans le méthylcyclohexane est plus riche que ceux obtenus jusqu'alors et permet une connaissance plus précise du premier niveau excité.

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) J. Ripoche, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1071.
([2]) J. Ripoche, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 48 A.
([3]) J. Ripoche, J. Y. Paugam et Mme R. Ganachaud (à paraître).
([4]) J. Ripoche, A. Marchand, R. Le Doucen et C. Vallée, *Bull. Soc. Sc. Bretagne* (à paraître).
([5]) G. Porter et E. Strachan, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 229.
([6]) J. Ripoche et P. Certenais, *Le Vide*, 111, 1964, p. 157.
([7]) N. Ginsburg et W. Robinson, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 511.
([8]) A. Bass, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1403.
([9]) J. Kahane, *Thèse*, Paris, 1960.
([10]) J.-M. Lebas, *Thèse*, Bordeaux, 1958.
([11]) J.-M. Lebas, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 1072.
([12]) C. Garrigou-Lagrange, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 106.
([13]) G. Peregudov et M. Kovner, *Opt. Spek. Sbor. Strateg.*, 2, 1963, p. 155.
([14]) P. Delorme, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1439.
([15]) L. Grajcar et S. Leach, 14e *réunion annuelle de la Société de Chimie physique*, Bordeaux, 1964.
([16]) R. Le Doucen, *Diplôme d'Études supérieures*, Laboratoire de Physique moléculaire, Rennes.
([17]) W. Bingel, *Z. Naturf.*, 10 *a*, 1955, p. 462.
([18]) H. Longuet-Higgins et J. Pople, *Proc. Roy. Soc.*, 68, 1955, p. 591.
([19]) Y. Mori, *Bull. Chem. Soc.* (Japon), 34, 1961, p. 1031 et 1035.
([20]) J. Baudet et G. Berthier, *J. Chim. Phys.*, 10, 1963, p. 1161.

(Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Relaxation par collisions d'échange entre atomes alcalins identiques de la polarisation électronique longitudinale du niveau hyperfin* $\varphi = \mathrm{I} + 1/2$. Note (*) de Mme **Françoise Grossetête**, présentée par M. Alfred Kastler.

Nous avons présenté, dans un article précédent [1], certains aspects de la théorie de la relaxation par collisions d'échange entre atomes *identiques*. Nous avons, en particulier, montré que la polarisation longitudinale *totale* $\langle F^0 \rangle$ des alcalins dans leur état fondamental n'était pas affectée par ces collisions : ceci traduit la conservation du moment cinétique total. Si, maintenant, nous supposons que la polarisation $\langle s_0 \rangle_{\varphi'}$ du niveau hyperfin $\varphi' = \mathrm{I} - 1/2$ est maintenue nulle par un champ de radiofréquence tournant, H_1, de fréquence $\omega_{\varphi'} = \gamma_{\varphi'} H_0$, la polarisation $\langle s^0 \rangle_\varphi$ du niveau $\varphi = \mathrm{I} + 1/2$ relaxe par collisions d'échange entre atomes identiques : chaque collision transfère, en effet, une partie de la polarisation du niveau φ au niveau φ' (de façon que $\langle F^0 \rangle$ reste constant) mais H_1 annule aussitôt la partie de la polarisation qui est dans φ'. Le but de la présente Note est de présenter les résultats de l'étude théorique et expérimentale de la relaxation de $\langle s^0 \rangle_\varphi$ lorsque $\langle s^0 \rangle_{\varphi'}$ est maintenue nulle.

Les éléments de la matrice densité *après échange* entre atomes identiques sont donnés dans la référence [1] [expression (II.8)]; on en déduit la polarisation totale *après échange* $\langle F^0 \rangle_\varphi^e$ ou la polarisation électronique après échange $\langle s^0 \rangle_\varphi^e$ du niveau $\varphi(\langle F^0 \rangle_\varphi^e = 2\varphi \langle s^0 \rangle_\varphi^e)$ lorsque $\langle s^0 \rangle_{\varphi'} = 0$. Si l'on suppose d'abord que la matrice densité est initialement diagonale (elle le reste au cours des collisions d'échange), on obtient pour $\langle s^0 \rangle_\varphi^e$,

$$(1) \qquad \langle s^0 \rangle_\varphi^e = \frac{\varphi + 1}{2\varphi} \langle s^0 \rangle_\varphi + \sum_m \frac{m^2}{2\varphi^3} \left|{}^{(\varphi-1)}\rho_{mm} + {}^{(\varphi+1)}\rho'_{mm}\right| \langle s^0 \rangle_\varphi.$$

ρ_{mm} et ρ'_{mm} étant les populations *avant échange* des sous-niveaux Zeeman m des niveaux hyperfins φ et φ'.

La formule (1) suggère deux remarques :

a. Si tous les atomes sont dans le niveau $m = \varphi$ du niveau φ, $\langle s^0 \rangle_\varphi$ reste égale à 0,5 : $\langle F^0 \rangle$ ne peut rester constant lors de la collision d'échange que si tous les atomes restent dans le même niveau.

b. Dans le cas où $\mathrm{I} = 1/2$ (hydrogène atomique), $\langle s^0 \rangle_{\varphi'}$ reste automatiquement nul puisque $\varphi' = 0$ et que le niveau φ' ne comporte qu'un niveau $m = 0$. On a alors $\langle s^0 \rangle_\varphi = \langle F^0 \rangle_\varphi / 2\varphi = \langle F^0 \rangle / 2\varphi$ et, d'après (1), $\langle s^0 \rangle_\varphi$ ne relaxe pas. On arrive à la même conclusion lorsque $\mathrm{I} = 0$ (électrons libres), le niveau φ' n'existant pas alors.

Nous n'envisagerons pas le cas d'une matrice densité non diagonale; alors $\langle s^0 \rangle_\varphi^c$ comporterait des termes de la forme

$$\langle \varphi, m \mid \rho \mid \varphi, m-1 \rangle \langle \varphi, m'-1 \mid \rho \mid \varphi, m' \rangle.$$

Étant donné la forme de (1), l'équation

$$\frac{d}{dt} \langle s^0 \rangle_\varphi = -\frac{1}{T_e} (\langle s^0 \rangle_\varphi - \langle s^0 \rangle_\varphi^c), \tag{2}$$

où T_e représente le temps moyen entre deux collisions d'échange, n'est pas linéaire. Si nous connaissions les valeurs de $\sum m^2 \rho_{mm}$ et de $\sum m^2 \rho'_{mm}$,

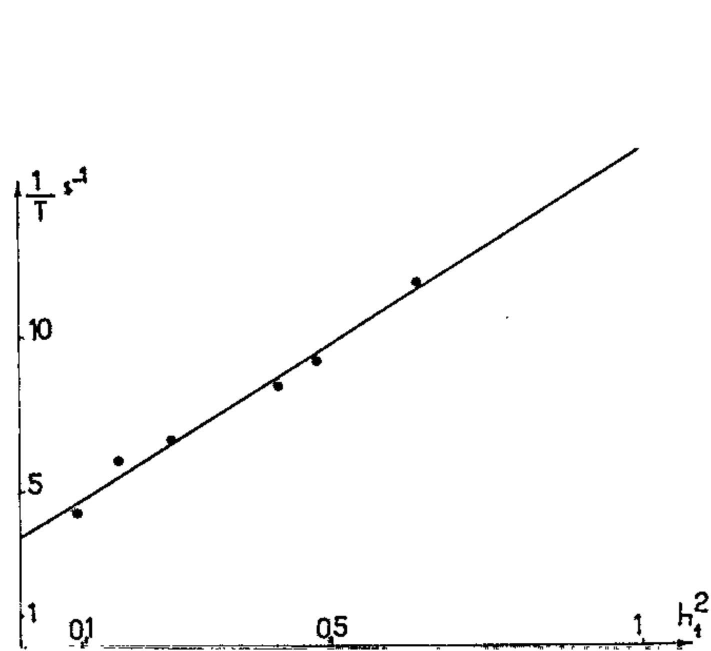


Fig. 1.

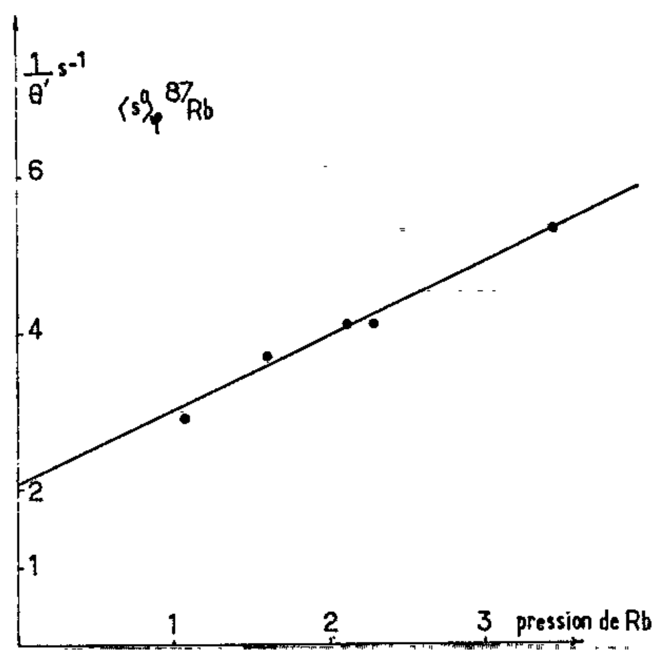


Fig. 2.

et si elles ne dépendaient pas du temps, (1) nous montre que $\langle s^0 \rangle_\varphi^c$ serait proportionnel à $\langle s^0 \rangle_\varphi$ et (2) serait facile à résoudre. On peut se placer dans ces conditions en posant

$$\rho_{mm} = \frac{1 + m\varepsilon}{4\varphi}, \qquad \rho'_{mm} = \frac{1}{4\varphi}. \tag{3}$$

Ceci représente, pour ε petit, un état de polarisation faible voisin de l'équilibre thermique (les valeurs de $\sum m^2 \rho_{mm}$ et $\sum m^2 \rho'_{mm}$ sont les mêmes qu'à l'équilibre thermique). On trouve alors

$$\frac{d}{dt} \langle s^0 \rangle_\varphi = -\frac{(\varphi - 1)(2\varphi - 1)}{6\varphi^2 T_e} \langle s^0 \rangle_\varphi,$$

$\langle s^0 \rangle_\varphi$ relaxe exponentiellement du fait de l'échange et ne relaxe pas lorsque $I = 0$ ou $I = 1/2$. Le temps de relaxation de $\langle s^0 \rangle_\varphi$ est d'autant plus court que le spin nucléaire est plus élevé (le niveau φ' participe d'autant plus à la polarisation totale que I est plus grand) : il vaut $8T_e$ pour $I = 3/2$, $5{,}4T_e$ pour $I = 5/2$, $2{,}8T_e$ pour $I = 7/2$.

Dans une Note précédente ([3]), nous avons vu, qu'en pratique, le champ tournant H_1 qui maintient nulle $\langle s^0 \rangle_{\varphi'}$ comporte toujours une compo-

sante h_1 tournant en sens inverse et désorientant le niveau $\varphi (g_\varphi = -g_{\varphi'})$; la cohérence introduite dans le niveau φ est faible parce que le temps de relaxation T_2 est court (il est dû essentiellement à l'inhomogénéité du champ H_0), elle n'intervient que faiblement dans l'évolution de $\langle s^0 \rangle_\varphi$ qui dépend de la cohérence au second ordre. Le champ h_1 est, par contre, une cause de relaxation de $\langle s^0 \rangle_\varphi$, le temps de relaxation correspondant T_{1RF} étant proportionnel à $1/g_\varphi^2 h_1^2$; h_1 diminue, en outre, la polarisation initiale. Le temps de relaxation mesuré pour une polarisation initiale faible est donc : $(1/T) = (1/\theta') + (1/T_{1RF})$ où

$$\frac{1}{\theta'} = \frac{(\varphi - 1)(2\varphi - 1)}{6\varphi^2 T_e} + \frac{1}{\theta_p}, \tag{4}$$

θ_p étant le temps de relaxation de $\langle s^0 \rangle_\varphi$ dû aux collisions sur la paroi. Nous mesurons T comme dans [3], pour diverses valeurs de h_1 et extrapolons à h_1 nul (*fig.* 1); pour que l'extrapolation ait un sens il faut que *toutes* les mesures soient faites avec une polarisation faible. Notons que la présence de h_1 rend difficile l'étude de θ, temps de relaxation pour des polarisations initiales fortes. Nous avons étudié deux cellules à parois recouvertes de paraffine deutérée, l'une contenant du ^{87}Rb ($I = 3/2$), l'autre du ^{85}Rb ($I = 5/2$). Nous avons vérifié que la relaxation de $\langle s^0 \rangle_\varphi$ était *exponentielle* et que $1/\theta'$ était une fonction linéaire de la pression du rubidium (*fig.* 2). Nous avons comparé les nombres d'atomes de rubidium des deux cellules par une mesure d'absorption [[4], [6]] et mesuré le rapport des temps de relaxation par échange entre atomes identiques de $\langle s^0 \rangle_\varphi$ pour ^{85}Rb et ^{87}Rb. Nous avons trouvé 0,61 au lieu de $5,4/8 = 0,675$. Dans chacune de ces deux cellules, nous avons aussi étudié la « relaxation hyperfine », de l'observable $\langle \vec{s} . \vec{I} \rangle$ [4]; sous l'effet des collisions d'échange, lorsque $\langle s^0 \rangle$ est nul [1], nous avons

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{s} . \vec{I} \rangle = -\frac{1}{T_e} \langle \vec{s} . \vec{I} \rangle.$$

Le rapport des temps de relaxation par échange entre atomes identiques des observables $\langle s^0 \rangle_\varphi$ (lorsque $\langle s^0 \rangle_{\varphi'} = 0$) et $\langle \vec{s} . \vec{I} \rangle$ (lorsque $\langle s^0 \rangle = 0$) doit être égal à 8 pour ^{87}Rb et 5,4 pour ^{85}Rb. Nous avons trouvé 8,6 et 5,55. Les prévisions théoriques sont donc bien vérifiées.

Nous avons aussi calculé la relaxation de $\langle s^0 \rangle_\varphi$ sur machine I. B. M. 1620, sans faire d'approximations. Nous avons considéré le cas où, en plus de la relaxation par échange, les atomes sont soumis à une relaxation sur une paroi enduite de paraffine deutérée [2]. Le calcul comporte deux étapes :

a. Obtention des populations stationnaires atteintes, dans ces conditions, par pompage optique.

b. Détermination point par point de la courbe de relaxation dans le noir à partir des conditions initiales ainsi déterminées. Comme l'équation (2)

fait intervenir toutes les populations, nous devons expliciter $d\rho_{mm}/dt$ et $d\rho'_{mm}/dt$ pour chaque ρ_{mm} et ρ'_{mm}; nous le faisons d'abord en supposant qu'il n'y a pas de champ de radiofréquence H_1 agissant sur le niveau φ', puis nous introduisons la condition $\langle s^0\rangle_{\varphi'}=0$ en imposant que tous les ρ'_{mm} sont égaux à $\sum \rho'_{mm}/2\varphi - 1$.

Pour la première étape du calcul, nous avons supposé que le pompage optique se faisait en σ^+. Le système à résoudre est quadratique en ρ (à cause de l'échange) mais tous les termes non linéaires sont de la forme $\rho_{mm}\langle s^0\rangle_\varphi$; nous avons alors procédé ainsi : nous choisissons une valeur numérique α de $\langle s^0\rangle_\varphi$, nous la reportons dans le système qui devient alors linéaire, nous calculons la solution de ce système qui nous donne une valeur β de $\langle s^0\rangle_\varphi$ et nous essayons des valeurs α jusqu'à ce que la différence $\alpha-\beta$ soit pratiquement nulle. Nous avons ainsi les conditions initiales; nous les avons calculées pour plusieurs valeurs de T_e et plusieurs valeurs de l'intensité lumineuse, la relaxation paroi restant la même. Les résultats du calcul indiquent qu'une bonne approximation de cette solution stationnaire est

$$\rho_{mm}=\lambda\, e^{-m\beta}, \qquad \rho'_{mm}=\lambda,$$

λ étant tel que Trace $\rho=1$. Cette solution est comparable à celle de ([7]) lorsque $\langle s^0\rangle_{\varphi'}\neq 0$. Si la polarisation est faible (β petit), nous retrouvons (3).

A partir des répartitions de populations stationnaires ainsi obtenues, nous avons abordé la deuxième étape du calcul. Le principe adopté est d'appliquer un développement de Taylor : connaissant $\rho(t)$ et $d\rho/dt$, nous calculons $\rho(t+dt)=\rho(t)+(d\rho/dt)\,dt$. En fait, nous avons un peu amélioré ceci en utilisant une méthode « predictor-corrector » ([6]) qui utilise les dérivées premières en plusieurs points et donne un résultat valable au troisième ordre compris. Quand on porte la courbe de relaxation dans le noir ainsi obtenue en coordonnées semi-logarithmiques, on trouve qu'elle est d'autant plus proche d'une droite que la polarisation initiale est plus petite. Sauf pour des polarisations initiales très grandes, on peut dire approximativement que la relaxation fait intervenir une seule constante de temps θ. θ est un peu plus long que θ' défini par (4), $\theta-\theta'$ est d'autant plus faible que la polarisation initiale $\langle s^0\rangle^i_\varphi$ est plus faible. Pour ^{87}Rb, $(\theta-\theta')/\theta'$ vaut 0,2 pour $\langle s^0\rangle^i_\varphi=0{,}43$ et 0,06 pour $\langle s^0\rangle^i_\varphi=0{,}27$. Les calculs relatifs à ^{85}Rb ont donné des résultats comparables aux précédents.

(*) Séance du 15 mars 1965.

([1]) F. Grossetête, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 383.
([2]) M. A. Bouchiat, *Thèse*, Paris, 1964.
([3]) F. Grossetête, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3668.
([4]) M. A. Bouchiat et J. Brossel, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2825.
([5]) R. W. Hamming, *Numerical methods for scientists and engineers*, Mc Graw Hill Book Company, Inc., 1962.
([6]) F. Grossetête, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3211.
([7]) L. W. Anderson, F. M. Pipkin et J. C. Baird, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 87.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Mise en évidence de plusieurs « durées de cohérence » dans une expérience de diffusion multiple de la lumière de résonance optique.* Note (*) de M. **Alain Omont**, présentée par M. Alfred Kastler.

La « relaxation » due à la diffusion multiple cohérente n'est pas la même pour l' « orientation » et pour l' « alignement » de l'état excité d'une vapeur; les deux temps de relaxation correspondants, mesurés par la méthode de dépolarisation magnétique sur le ^{198}Hg sont en excellent accord avec la théorie.

Parmi les méthodes qui se sont révélées très fructueuses pour déterminer la durée de vie des niveaux de résonance optique, il faut ranger la « double résonance » ([1]), et la dépolarisation magnétique [effet Hanle ([2]) ou de croisement de niveaux en champ magnétique nul]. L'interprétation quantitative de ces expériences est souvent délicate : elles font intervenir en effet non seulement la durée de vie de l'état excité, mais aussi la relaxation des différents termes de la matrice densité de la vapeur relative à ce niveau. En particulier, si la pression de la vapeur est élevée, les photons de résonance optique peuvent être réabsorbés plusieurs fois avant de s'échapper de la cellule de résonance (*diffusion multiple*); il en résulte de profondes modifications dans la relaxation de l'état excité de la vapeur.

Ceci se traduit par l' « emprisonnement » de la raie de résonance [([2]), ([3])] et par un affinement considérable des raies de double résonance [([4]), ([5])] et de dépolarisation magnétique [([5]), ([6])]. Le calcul de ce dernier phénomène a été effectué par J. P. Barrat ([5]) dans le cas où le champ magnétique est faible (séparations Zeeman petites par rapport à la largeur Doppler), et où la lumière d'excitation optique est naturelle ou polarisée rectilignement (c'est-à-dire dans le cas où la relaxation s'effectue à partir d'un état où la vapeur est « *alignée* » : son moment magnétique $\vec{M}$ est nul en moyenne : $\langle \vec{M} \rangle = 0$, mais $\langle M_z^2 \rangle \neq 1/3 \langle \vec{M}^2 \rangle$ par exemple). Barrat a montré alors que tous les résultats peuvent s'interpréter en remplaçant dans les formules la durée de vie τ par *une* constante de temps T_e plus longue (« durée de cohérence »). Ces conclusions ne sont plus vraies pour les grandes valeurs du champ ([7]); à cause de l'anisotropie de la diffusion multiple dans ce cas, il faut introduire un temps de relaxation différent pour chaque élément de la matrice densité.

Dans un champ magnétique faible, on peut supposer, comme le fait Barrat, que les conditions géométriques sont telles que le processus de diffusion multiple possède la symétrie sphérique; il est alors évident que des observables qui se transforment les unes dans les autres dans une rotation des axes de référence, doivent subir une relaxation identique; ces observables sont les composantes d'opérateurs tensoriels irréductibles;

il sera donc intéressant de représenter la matrice densité par l'ensemble des valeurs moyennes ρ_k^q des composantes standard de ces opérateurs [(8), (9), (10)]. Dans le cas d'une transition optique entre un niveau fondamental de moment cinétique total $F = 0$ et un niveau excité où $F = 1$ (c'est le cas pour la raie 2 537 Å des isotopes pairs du mercure), on peut

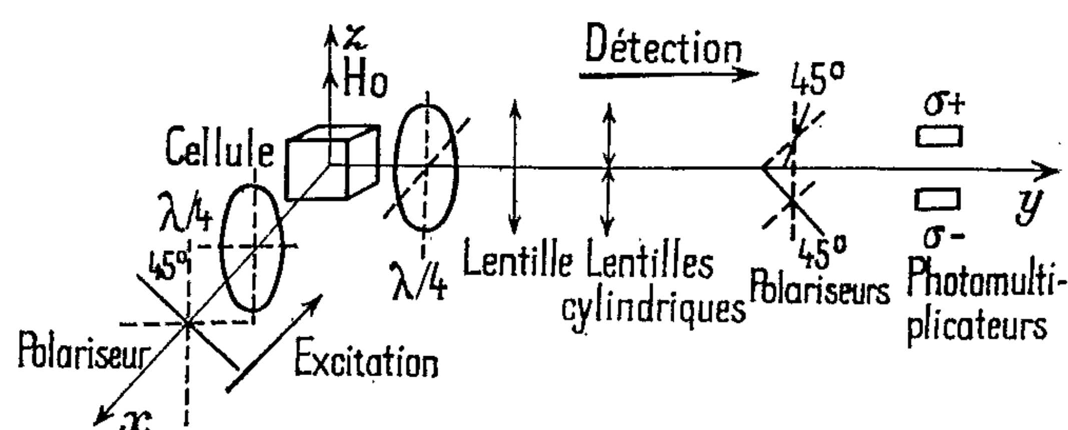


Fig. 1.

montrer [(8), (9), (10)] qu'il est évident *a priori* que la relaxation de la matrice densité est de la forme : $d\rho_k^q/dt = -\gamma_k \rho_k^q$, la constante γ_k, inverse du temps de relaxation $T^{(k)}$ dépend de l'ordre k du tenseur, *mais non de sa composante q.*

L'interprétation des ρ_k^q est claire : ρ_0^0 est proportionnelle à la *population totale* de l'état excité, $T^{(0)}$ est donc le temps d'emprisonnement du rayonne-

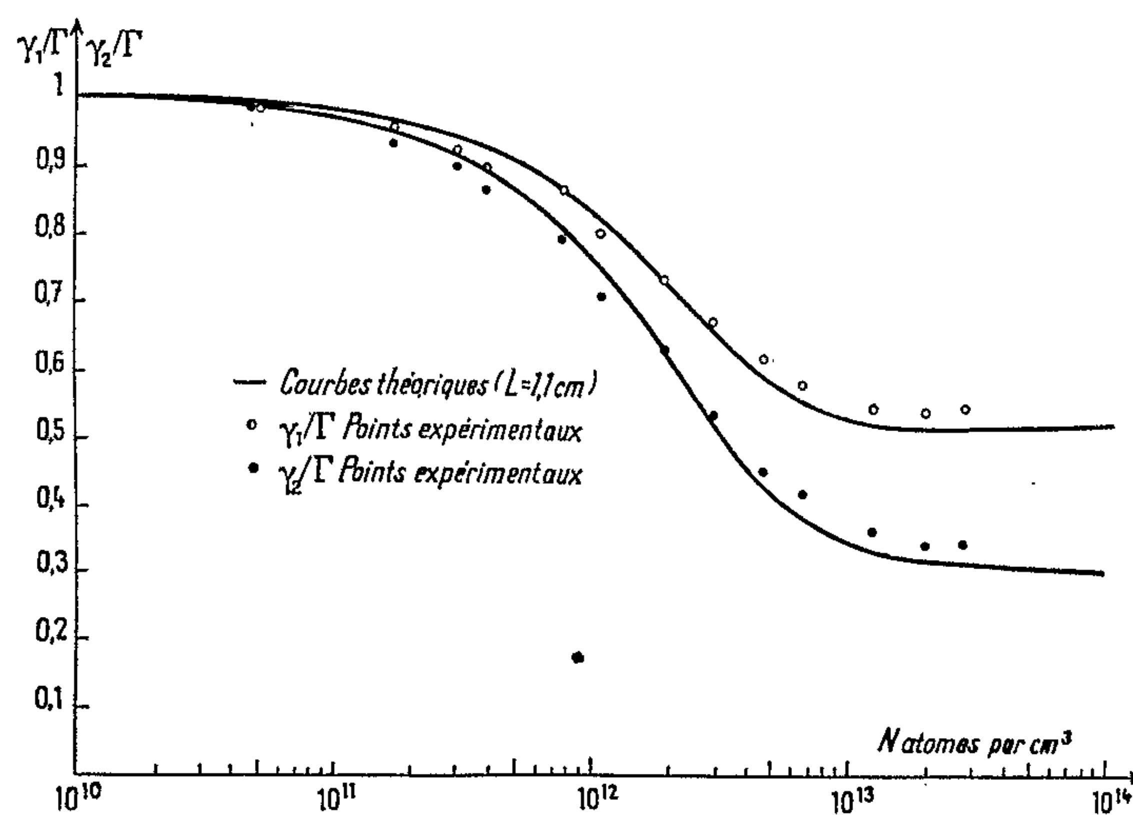


Fig. 2.

ment à l'intérieur de la vapeur, mesuré par exemple dans l'expérience de Holstein et coll. (3). Les ρ_1^q ($q = \pm 1, 0$) représentent les trois composantes de la valeur moyenne $\langle \vec{M} \rangle$ du moment magnétique de la vapeur, de même les ρ_2^q ($q = \pm 2, \pm 1, 0$) représentent les cinq composantes du tenseur irréductible d'ordre 2 qu'on construit avec les composantes de $\vec{M}$;

on peut donc dire que $T^{(1)}$ est le temps de relaxation de l' « *orientation* » de la vapeur, et $T^{(2)}$ celui de son « *alignement* ».

On peut déduire des expériences de Barrat ([5]) l'existence d'un seul temps de relaxation $T_e (T_e = T^{(2)})$ pour les cinq composantes de l'alignement. Sa valeur est en bon accord avec celle que prévoit la théorie ([5]) : $\gamma_2 = \Gamma[1 - (7/10)\,x]$, où $\Gamma = 1/\tau$; x est un paramètre compris entre 0 et 1, qui dépend de la pression de vapeur et des dimensions de la cellule. Dans le cas de l'*orientation*, il est facile ([9]) de montrer que $\gamma_1 = \Gamma(1 - x/2)$.

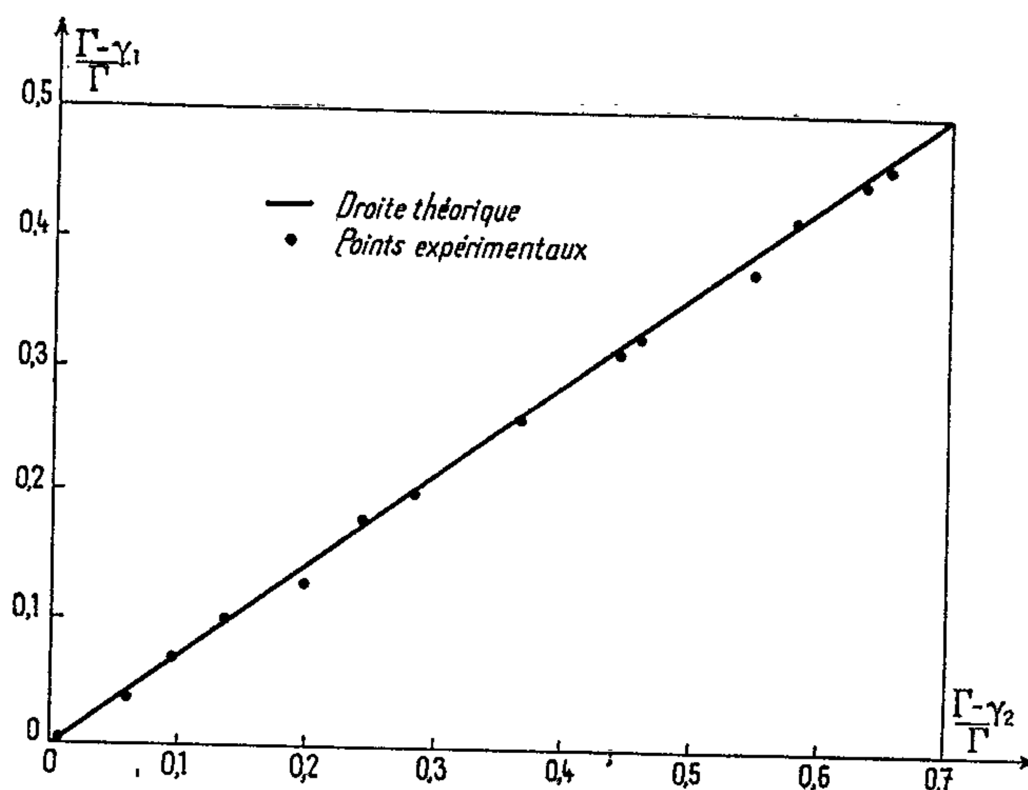


Fig. 3.

Le but de la présente Note est de donner les résultats de mesures de γ_1 et γ_2 dans une *même* cellule, dans des conditions géométriques d'illumination (et de détection) identiques et à des tensions de vapeur variables. La méthode utilisée est celle de la dépolarisation magnétique (raie 2 537 Å de ^{198}Hg pur à 99,7 %). Pour la mesure de γ_1, le champ magnétique $\vec{H}_0$ est dirigé suivant Oz (*fig.* 1) et la lumière d'excitation est polarisée circulairement suivant Ox. On crée ainsi par le processus instantané d'excitation, un moment magnétique parallèle à Ox qui se met immédiatement à précesser autour de $\vec{H}_0$. La vapeur acquiert ainsi une aimantation macroscopique $\langle \vec{M} \rangle$ de composantes $\langle M_x \rangle$ et $\langle M_y \rangle$. Deux photomultiplicateurs détectent respectivement la lumière de fluorescence σ_+ et σ_- dans la direction Oy; leurs courants sont opposés à travers un pont de résistances ([1]) de façon à obtenir un signal nul pour $H_0 = 0$. On peut montrer qu'on détecte ainsi un signal proportionnel à $\langle M_y \rangle$, dont on prévoit qu'il doit varier en fonction du champ magnétique H_0, comme $\omega_0/(\gamma_1^2 + \omega_0^2)$, ω_0 étant la fréquence de Larmor correspondant à H_0.

Si, sans toucher aux polariseurs (*fig.* 1), on enlève les lames quart d'onde à l'excitation et à la détection, on voit aisément qu'on produit

l'*alignement* de la vapeur : on excite $\langle M_z M_y + M_y M_z \rangle$ et l'on détecte $\langle M_z M_x + M_x M_z \rangle$; le signal doit varier alors comme $\omega_0/(\gamma_2^2 + \omega_0^2)$. Il est donc facile, pour chaque valeur de la pression de vapeur, de comparer γ_1 et γ_2.

En fait, les courbes observées ne sont pas des courbes de dispersion pures; ceci n'est pas étonnant : du fait des imperfections du dispositif expérimental on ne mesure pas exactement $\langle M_y \rangle$ par exemple; par ailleurs, pour des tensions de vapeur assez élevées, l'hypothèse de la symétrie sphérique n'est peut-être plus justifiée. En supposant que la dissymétrie des courbes est due à la présence d'une faible courbe d'absorption (de même largeur) on est amené à corriger très légèrement (2 ou 3 % au plus) la valeur de la largeur obtenue à partir de la distance entre les extremums de la courbe. Les résultats sont donnés sur la figure 2. A la limite des très basses températures, on trouve bien $\gamma_1 = \gamma_2 = 1/\tau$ ($\tau = 1{,}17.10^{-7}$ s). Les courbes en trait plein (*fig.* 2) sont les courbes théoriques obtenues en donnant au paramètre L de Barrat ([5]) la valeur 1,1 cm (la cellule utilisée était un cube de 2,5 cm d'arête) : on a utilisé, pour x, l'expression de Dyakonov et Perel ([9]) légèrement différente de celle de Barrat ([5]) aux fortes pressions de vapeur. On voit que l'accord est satisfaisant; aux fortes pressions on n'atteint pas tout à fait la limite théorique prévue; en fait, celle-ci n'a jamais été atteinte dans des expériences de dépolarisation magnétique et la valeur maximale obtenue pour $T^{(2)}$ est légèrement supérieure à celle de Barrat ([5]).

Sur la figure 3, on a porté les valeurs trouvées pour $\Gamma - \gamma_1$ en fonction de $\Gamma - \gamma_2$. Le rapport théorique est indépendant du paramètre x et vaut 5/7, c'est la pente de la droite de la figure 3. On voit que l'accord est excellent.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) J. Brossel, *Thèse*, Paris, 1952 (*Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622).
([2]) *Voir* Mitchell et Zemansky, *Resonance radiation and excited atoms*, chap. V, Cambridge University Press, 1934.
([3]) T. Holstein, D. Alpert et A. O. Mc Coubrey, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 985.
([4]) M. A. Guiochon, J. E. Blamont et J. Brossel, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 99.
([5]) J.-P. Barrat, *Thèse*, Paris, 1959 (*J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 541, 633 et 657).
([6]) J.-P. Barrat, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2785.
([7]) A. Omont, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1961; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 861.
([8]) U. Fano, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 74.
([9]) M. I. Dyakonov et V. I. Perel, *Zh. Eksper. teor. Fiz.*, 47, 1964, p. 1483.
([10]) A. Omont, *J. Phys. Rad.*, 26, 1965, p. 26.

(*Laboratoire de Physique de l'E. N. S.,
24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Spectres de dispersion rotatoire magnétique des lanthanides à température ordinaire.* Note (*) de M. **Bernard Briat**, présentée par M. René Lucas.

Nous avons enregistré les spectres de dispersion rotatoire magnétique de tous les chlorures de la série des lanthanides (excepté le lutétium diamagnétique), à température ordinaire.

Les limites extrêmes du domaine spectral considéré sont 2 500 et 6 500 Å. Nous présentons ici le spectre des ions suivants : Ce^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}.

Les premières mesures précises et exploitables concernant la dispersion rotatoire magnétique (D. R. M.) des lanthanides en région d'absorption, ont été effectuées entre 1906 et 1911 par Elias ([1]); de nombreuses difficultés technologiques ont longtemps retardé le développement de la nouvelle technique.

Nous disposons aujourd'hui ([2]) de l'appareil sensible et enregistreur indispensable pour mettre en évidence sans ambiguïté une structure fine dans un spectre de D. R. M. Dans une Note précédente ([3]), nous avons souligné l'intérêt, tant théorique que pratique, présenté par le spectre de trois ions : Pr^{3+}, Nd^{3+}, Dy^{3+}. Nous avons complété ce premier travail en étudiant systématiquement tous les éléments de la série des lanthanides (excepté le lutétium), en milieu chlorhydrique, à température ordinaire.

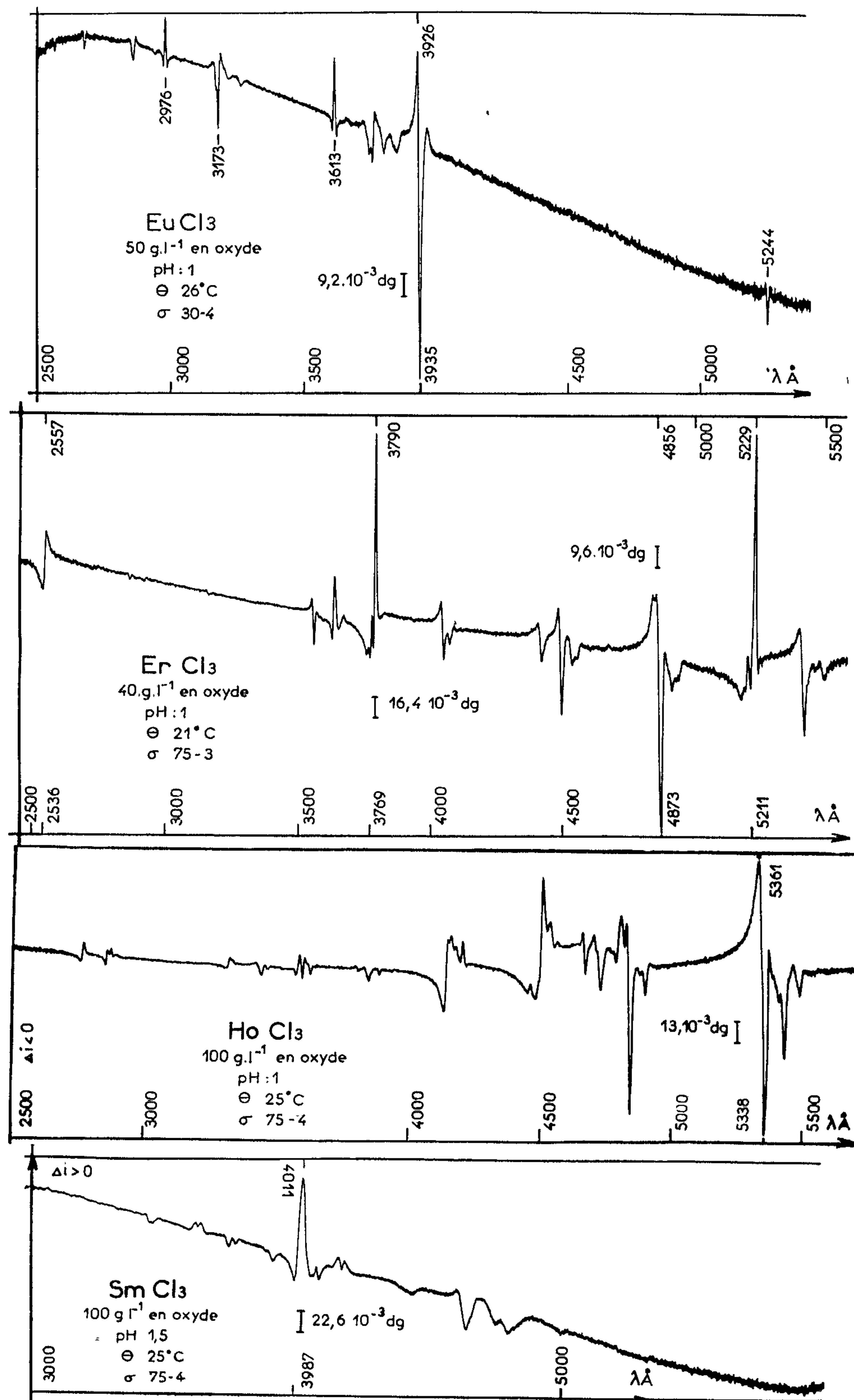
Les échantillons garantis à mieux que 99,9 ont été préparés par M. Loriers ([4]) qui a bien voulu s'intéresser à nos mesures.

La bande passante utilisée est 6,5 Å, mais nous avons vérifié que, dans la plupart des cas, sa réduction n'entraînait pas une modification notable de la forme des extrémums. Les longueurs d'onde sont reproductibles à 1 Å près. Sur chaque cliché figurent : la concentration de la solution (en grammes de sesquioxyde par litre), le pH, la température, la sensibilité du dispositif de détection du courant de compensation i. Par ailleurs ([4]), nous avons déjà justifié la représentation $i = f(\lambda)$ et l'on sait que les variations de pente de cette courbe reproduisent fidèlement celles de la courbe $[\Lambda] = f(\lambda)$. Enfin, nous avons dans la plupart des cas étalonné les ordonnées (au voisinage d'une longueur d'onde λ) en 10^{-3} dg afin de permettre une estimation quantitative du rapport signal sur bruit.

Commentons brièvement les spectres obtenus :

1° certains (La^{3+}, Yb^{3+}, Y^{3+}), ne présentent pas d'extremums dans la région spectrale considérée (domaine de transparence); ils ne figurent pas sur nos clichés;

2° Au voisinage de la bande d'absorption située à 2 960 Å, l'ion Ce^{3+} fournit un type de dispersion semblable à celui que nous avons rencontré



Eu Cl3
50 g.l-1 en oxyde
pH : 1
Θ 26°C
σ 30-4
9,2.10-3dg
2976
3173
3613
3926
3935
5244
2500
3000
3500
4500
5000
λ Å
Er Cl3
40.g.l-1 en oxyde
pH : 1
Θ 21°C
σ 75-3
9,6.10-3dg
16,4 10-3dg
2557
3790
4856
5000
5229
5500
2500
2536
3000
3500
3769
4000
4500
4873
5211
λ Å
Ho Cl3
100 g.l-1 en oxyde
pH : 1
Θ 25°C
σ 75-4
13,10-3dg
Δi < 0
5361
2500
3000
4000
4500
5000
5338
5500
λ Å
Sm Cl3
100 g l-1 en oxyde
pH 1,5
Θ 25°C
σ 75-4
22,6 10-3dg
Δi > 0
4011
3000
3987
5000
λ Å

Fig. 1.

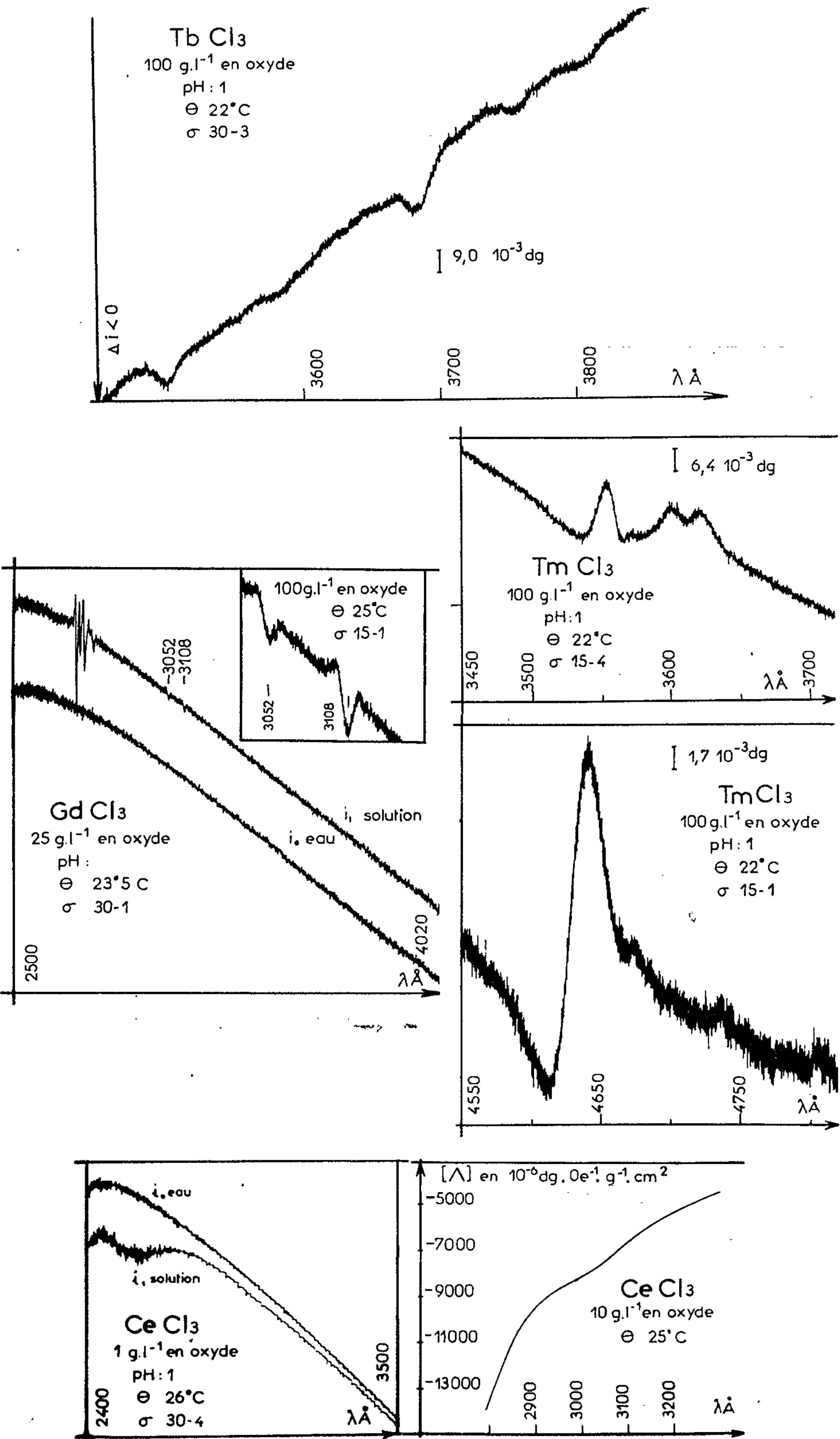

Tb Cl3
100 g.l⁻¹ en oxyde
pH : 1
Θ 22°C
σ 30-3
9,0 10⁻³ dg
Δ i < 0
3600
3700
3800
λ Å
6,4 10⁻³ dg
Tm Cl3
100 g.l⁻¹ en oxyde
pH : 1
Θ 22°C
σ 15-4
3450
3500
3600
3700
λ Å
100g.l⁻¹ en oxyde
Θ 25°C
σ 15-1
3052
3108
Gd Cl3
25 g.l⁻¹ en oxyde
pH :
Θ 23°5 C
σ 30-1
i₁ solution
i₀ eau
2500
4020
λ Å
1,7 10⁻³ dg
TmCl3
100g.l⁻¹ en oxyde
pH : 1
Θ 22°C
σ 15-1
4550
4650
4750
λ Å
i₀ eau
i₁ solution
Ce Cl3
1 g.l⁻¹ en oxyde
pH : 1
Θ 26°C
σ 30-4
2400
3500
λ Å
[Λ] en 10⁻⁶ dg. Oe⁻¹. g⁻¹. cm²
-5000
-7000
-9000
-11000
-13000
Ce Cl3
10 g.l⁻¹ en oxyde
Θ 25°C
2900
3000
3100
3200
λ Å

Fig. 2.

pour les sels cobalteux et ferriques (6). Nous avons tracé la courbe de dispersion de son pouvoir rotatoire magnétique spécifique [Λ] en fonction de la longueur d'onde.

3° Dans plusieurs cas (Eu^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}), les spectres présentent des extrémums très aigus; parfois (Tm^{3+}, Tb^{3+}), ceux-ci sont peu accusés.

4° [Λ] est, soit positif (Sm^{3+}, Gd^{3+}), soit négatif (parfois même très fortement, ainsi que nous l'avons observé pour Tb^{3+}).

5° Le spectre du gadolinium est particulièrement remarquable. On observe une structure très fine entre 2 700 et 2 800 Å, en utilisant une bande passante de 6,5 Å. Cette étude sera reprise avec une bande passante plus faible.

Signalons pour conclure que certains de ces résultats seront utilisés prochainement pour présenter une méthode originale de dosage des terres cériques et des terres ytriques.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) G. J. ELIAS, *Ann. Physik*, 35, 1911, p. 299.

(2) B. BRIAT, M. BILLARDON et J. BADOZ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3440.

(3) B. BRIAT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 853.

(4) Laboratoire des Terres rares du C. N. R. S. à Bellevue (Seine-et-Oise).

(*Laboratoire d'Optique physique de l'École de Physique et Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Réalisation d'un laser utilisant l'énergie de vibration des gaz excités par l'azote activé* (CO, CO_2 *et* N_2O). Note (*) de Mme **Nicole Legay-Sommaire**, MM. **Lucien Henry** et **François Legay**, présentée par M. Alfred Kastler.

En utilisant l'énergie de vibration de l'azote activé par décharge H. F., des oscillations laser ont été observées sur les fréquences de la transition $00^0 1 \to 10^0 0$ de CO_2 et N_2O. Une faible quantité d'oxygène ajoutée à l'azote permet d'obtenir des puissances de sortie remarquablement élevées, de l'ordre de 300 mW sur les raies les plus intenses de CO_2. De nombreuses oscillations laser ont également été observées sur les fréquences de vibration de CO.

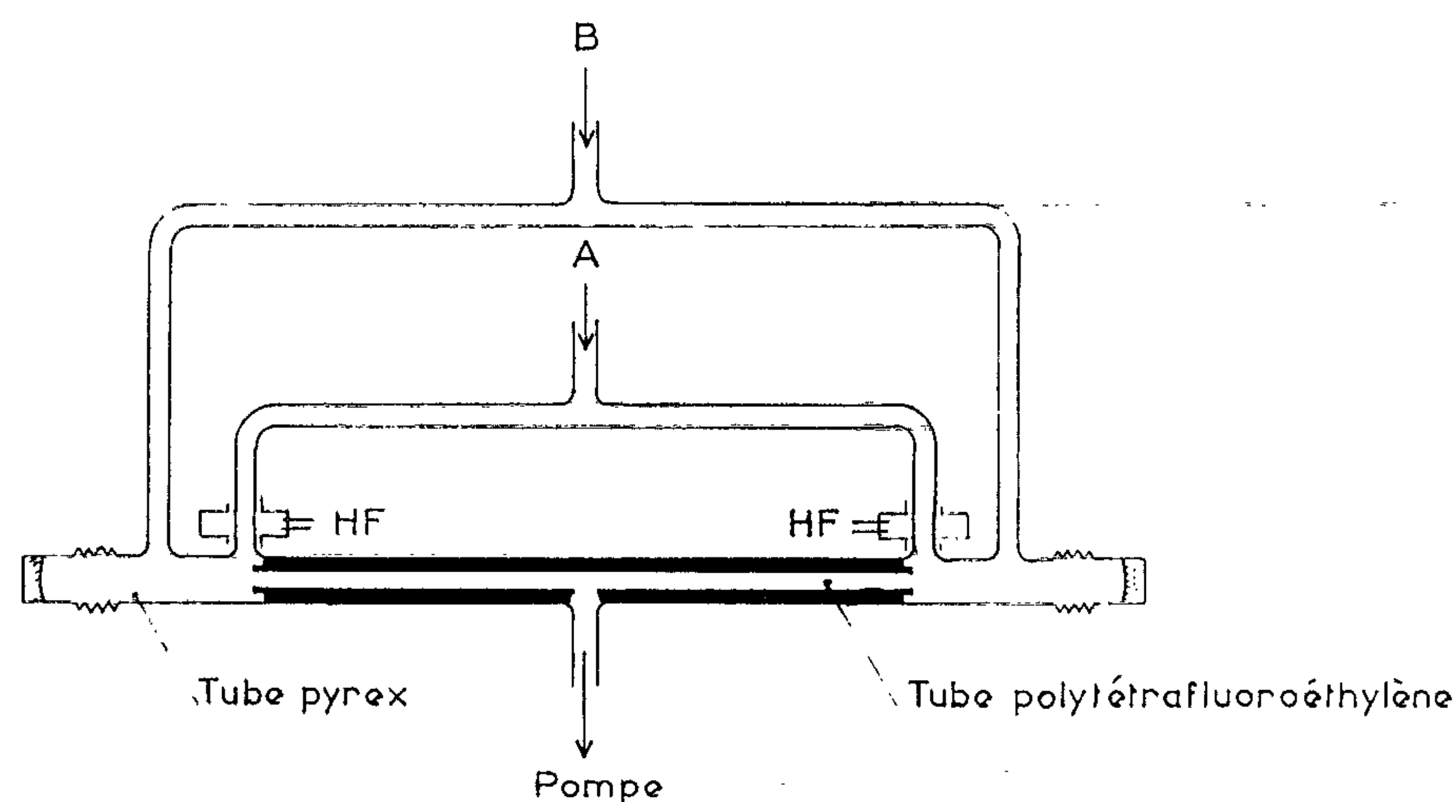
L'azote activé par une décharge haute fréquence possède la propriété de provoquer une luminescence intense dans la région de 4 à 5 μ lorsqu'on le mélange aux gaz CO, CO_2 ou N_2O [1]. On sait que l'azote activé contient une grande proportion de molécules N_2 vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental [2]. L'analyse des résultats obtenus a permis de confirmer solidement l'hypothèse d'un mécanisme de luminescence par transfert de l'énergie vibrationnelle de N_2 aux modes de vibration des molécules CO, CO_2 et N_2O grâce à des collisions inélastiques résonnantes. En effet le premier niveau de vibration de N_2 se trouve à 2 331 cm^{-1}, celui de CO à 2 143 cm^{-1}, les niveaux $00^0 1$ (vibration de valence antisymétrique ν_3) de CO_2 et N_2O respectivement à 2 349 et 2 224 cm^{-1}. La coïncidence assez bonne de ces niveaux permet donc un transfert rapide de l'énergie de vibration de l'azote. Cette hypothèse, ainsi que l'observation d'un température de vibration très élevée (4 600° K) et d'une température de rotation basse (430° K) avait permis de prévoir la possibilité d'un effet laser, assez difficile sur CO, mais très aisé sur CO_2 grâce au caractère sélectif du transfert [3].

Très récemment C. K. N. Patel a pu observer en utilisant l'azote activé un effet laser sur certaines raies de la transition $00^0 1 \to 10^0 0$ de CO_2 et N_2O [[4], [5]]. Une excellente confirmation était ainsi apportée aux prévisions précédentes.

Les expériences décrites dans cette Note ont été effectuées à l'aide d'un appareillage assez semblable à celui de Patel mais qui nous a permis d'obtenir des puissances de sortie sur les raies laser de CO_2 et N_2O très supérieures à celles qu'il indique dans ses articles. De plus il nous a été possible d'observer un grand nombre d'oscillations laser sur des fréquences de vibrations qu'on peut attribuer à CO. L'appareillage est représenté d'une façon très schématique sur la figure. Cette figure a surtout pour but de mettre en évidence les différences entre le montage de Patel et le nôtre. Le dispositif de réglage des miroirs n'est pas montré.

L'azote est introduit par l'entrée A et pénètre, après avoir traversé une cavité H. F., dans le tube de réaction par deux ajustages situés à 72 cm

l'un de l'autre. Les cavités H. F. sont alimentées chacune par un générateur fournissant environ 130 W à 2 450 Mc/s. La décharge reste localisée à l'intérieur des cavités et ne s'étend jamais dans le tube de réaction. Ce dernier est constitué par un tube en polytétrafluoroéthylène de 17 mm de diamètre, placé à l'intérieur d'un tube en pyrex. Des expériences préliminaires nous ont montré en effet qu'une paroi en polytétrafluoroéthylène a un pouvoir désactivant sur l'azote inférieur à celui d'une paroi en pyrex. Les gaz CO, CO_2 ou N_2O sont introduits par l'entrée B et se mélangent donc à l'azote activé dans la cavité optique. Les miroirs concaves de la cavité optique ont 110 cm de rayon de courbure et sont situés à 125 cm



l'un de l'autre. L'un des miroirs est métallisé complètement à l'or; l'autre, en germanium, est métallisé à l'or à l'exception d'une surface annulaire de 10 mm de diamètre intérieur et de 12 mm de diamètre extérieur, afin de permettre la sortie du faisceau lumineux. Celui-ci peut être focalisé par une lentille de sel gemme sur la fente d'entrée d'un monochromateur Perkin-Elmer 98 G équipé d'un réseau de 75 traits/mm et d'une thermopile comme détecteur. Le mélange gazeux est évacué par une pompe à palette de 25 m³/h. Sa vitesse d'écoulement dans la zone de réaction est d'environ 14 m/s.

Les premiers résultats obtenus ont été les suivants :

1. *Expérience sur* CO_2. — *a*. N_2 pur est envoyé par l'entrée A, sous une pression d'environ 0,45 torr et CO_2 pur par l'entrée B sous une pression d'environ 0,05 torr. On observe neuf raies d'émission laser, identifiées comme étant les raies de vibration-rotation P(12) à P(28) de la transition 00°1 → 10°0. Les raies P(14) à P(26) ont été déjà obtenues par Patel ([4]) et les fréquences des deux nouvelles raies observées sont :

$$\nu[P(12)] = 951,2\ \text{cm}^{-1},$$
$$\nu[P(28)] = 936,8\ \text{cm}^{-1}.$$

Ces deux raies laser ont d'ailleurs été observées par Patel ([6]) en excitant le gaz pur par une décharge dans la cavité optique. La précision sur l'étalonnage est estimée à $\pm$ 0,1 cm^{-1}.

La puissance totale de l'émission est d'environ 200 mW et la puissance de sortie sur chacune des raies les plus intenses P(18), P(20) et P(22) est supérieure à 30 mW.

b. Un mélange d'azote et d'oxygène (ce dernier en très faible proportion) est envoyé par l'entrée A sous une pression de 2 torr. Un mélange d'anhydride carbonique (environ 0,2 torr) et d'azote (1,8 torr) est envoyé par l'entrée B.

Dans ces conditions la puissance d'émission est considérablement augmentée par rapport à l'expérience précédente et atteint environ 1 W. Les raies les plus intenses sortent avec une puissance supérieure à 300 mW.

Il semble que la présence d'une faible quantité d'oxygène favorise considérablement la formation d'azote vibrationnellement excité dans la décharge par un processus qui reste à élucider. L'azote mélangé à l'anhydride carbonique contribue également à l'augmentation de la puissance, peut-être en favorisant le dépeuplement du niveau inférieur 10^00 par collision moléculaire, tandis que le niveau supérieur 00^01 est beaucoup moins affecté.

2. *Expérience sur* N_2O. — *a*. N_2 pur est envoyé par A sous une pression de 0,95 torr et N_2O par B sous une pression de 0,05 torr environ. On observe 15 raies identifiées comme étant les raies P(11) à P(25) de la transition $00^01 \rightarrow 10^00$. Les raies P(12) à P(25) ont été observées par Patel ([5]). La fréquence de la nouvelle raie obtenue est :

$$\nu[P(11)] = 929,5 \text{ cm}^{-1}.$$

La puissance totale est d'environ 20 mW et la puissance de chacune des raies les plus intenses, P(18), P(19), P(20), est supérieure à 3 mW.

b. Le mélange de N_2 et de O_2 est envoyé sous une pression de 1,8 torr par l'entrée A. Le mélange de N_2O (0,2 torr) et de N_2 (2,5 torr) est envoyé par B. La puissance d'émission totale est d'environ 190 mW et la puissance sur chacune des raies les plus intenses supérieures à 30 mW; donc, comme dans le cas de CO_2, la présence d'oxygène dans la décharge et d'azote dans N_2O conduit à une augmentation importante de la puissance émise.

3. *Expériences avec* CO. — Aucun effet laser n'a pu être observé en utilisant l'azote pur. Par contre, en envoyant par l'entrée A le mélange azote-oxygène sous une pression de 2 torr et l'oxyde de carbone pur par l'entrée B sous une pression de 0,1 torr environ nous avons pu observer 36 raies d'émission laser. Les fréquences mesurées sont données dans le tableau I.

Les fréquences des raies (3) et (4) coïncident avec des fréquences de raies observées par Patel ([7]) dans une expérience où l'oxyde de carbone

pur est excité directement par une décharge dans la cavité laser; l'auteur attribue ces raies à la transition vibrationnelle 9-8 de CO.

L'identification des raies observées est difficile parce que les constantes vibrationnelles et rotationnelles données dans la littérature pour CO ont été déterminées pour des nombres quantiques de vibration peu élevés.

TABLEAU I.

N° de la raie.	Fréquence (cm^{-1}).	N° de la raie.	Fréquence (cm^{-1}).
(1)	1 897,2	(19)	1 817,3
(2)	1 892,4	(20)	1 813,0
(3)	1 888.3	(21)	1 808,8
(4)	1 880,3	(22)	1 804,3
(5)	1 876,0	(23)	1 800,6
(6)	1 871,9	(24)	1 796,4
(7)	1 867,6	(25)	1 787,8
(8)	1 863,5	(26)	1 783,8
(9)	1 859,4	(27)	1 779,8
(10)	1 855,4	(28)	1 771,3
(11)	1 850,8	(29)	1 767.3
(12)	1 846,7	(30)	1 762,9
(13)	1 842,4	(31)	1 758,8
(14)	1 838,1	(32)	1 754,6
(15)	1 834,0	(33)	1 750,4
(16)	1 830,0	(34)	1 742,0
(17)	1 825,7	(35)	1 738,3
(18)	1 821,6	(36)	1 730,7

La puissance totale émise est d'environ 370 mW et la puissance sur chacune des raies les plus intenses est supérieure à 20 mW.

En conclusion, l'azote activé constitue une source d'énergie vibrationnelle permettant de réaliser des oscillations laser sur un grand nombre de fréquences de vibrations moléculaires avec une puissance considérable. Une étude plus approfondie est en cours afin de préciser les résultats préliminaires décrits dans cette Note.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) F. LEGAY et P. BARCHEWITZ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5305; N. LEGAY-SOMMAIRE et F. LEGAY, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 917; F. LEGAY, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 999.
(2) F. KAUFMAN et J. R. KELSO, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 510; K. DRESSLER, *J. Chem Phys.*, 30, 1959, p. 1621; J. E. MORGAN et J. H. SCHIFF, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 903
(3) F. LEGAY et N. LEGAY-SOMMAIRE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 99.
(4) C. K. N. PATEL, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 617.
(5) C. K. N. PATEL, *Appl. Phys. Lett.*, 6, 1965, p. 12.
(6) C. K. N. PATEL, *Phys. Rev*, 136, 1964, p. A 1187.
(7) C. K. N. PATEL et R. J. KERL, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 1964, p. 81.

(*Laboratoire de Spectroscopie moléculaire, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

LUMINESCENCE. — *Possibilité d'un transfert d'énergie du cristal de base à l'activateur dans* CdI_2 (Pb). Note (*) de M. **Gabriel Monod-Herzen**, Mlle **Marie-France Demay** et M. **Loïc Langouët**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les courbes de déclin de la luminescence de neuf préparations d'iodure de cadmium activé au plomb, dont les concentrations moléculaires d'activateur étaient réparties, par demi-millièmes, de 1.10^{-3} à 5.10^{-3} ont été établies au moyen d'un phosphoroscope à disque tournant. Les enregistrements ont été faits à la température ambiante, domaine où la phosphorescence des produits étudiés est négligeable, pendant les 11 premières millisecondes suivant la fin de l'excitation.

Dans tous les cas le déclin était représenté par la même somme de deux exponentielles

$$I = 30\, e^{-\frac{t}{6,8}} + 70\, e^{-\frac{t}{1,1}}$$

et ceci bien que les intensités émises, sous excitation, par ces préparations, aient été en croissant avec la concentration en activateur, le dernier produit ($c = 5.10^{-3}$) étant 10 fois plus lumineux que le premier ($c = 1.10^{-3}$). Nous avons retrouvé cette même loi de décroissance pour la luminescence de l'iodure de cadmium pur (R. P.).

C'est donc pendant le temps mort, s'écoulant entre l'arrêt de l'excitation et le début de l'observation, que l'émission la plus intense avait lieu.

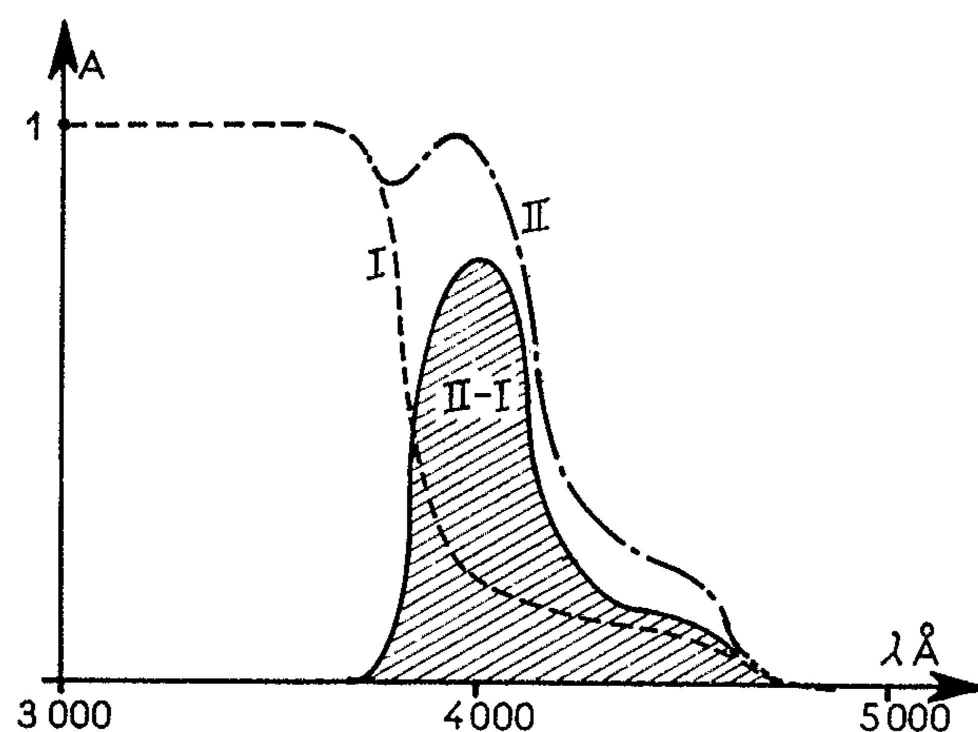
Ce temps mort était de 0,8 ms. Nous devons à M. Janin, de Lyon, d'avoir pu faire enregistrer par M. Dunant, avec son phosphoroscope électronique, 10 courbes de déclin de nos produits, y compris l'iodure non activé. Bien que les mesures soient difficiles pendant la première milliseconde utile, nous y avons trouvé l'indication d'un émission très intense correspondant à une vie moyenne voisine de 0,16 ms.

Ce bref rayonnement provient donc exclusivement des centres luminogènes contenant des ions plomb, alors que le reste de l'émission a son origine dans le cristal de base. Si l'on évalue l'énergie totale de ces deux groupes, on constate que, malgré la faible intensité de la luminescence de l'iodure de cadmium (environ 1 % de l'intensité totale), elle représente pourtant 1/6 de l'énergie émise.

La signification de cette répartition est liée à celle des énergies lumineuses absorbées. Les spectres d'absorption de l'iodure de cadmium pur et du même corps activé au plomb à une concentration d'environ 1/1000 (*figure*) montrent que l'absorption s'étend dans les deux cas de 4 800 à 3 600 Å et que, entre ces limites, l'augmentation d'absorption due à la présence de plomb n'atteint que le tiers de l'énergie (1).

Il paraît difficile d'attribuer seulement à une différence de rendement cette discordance entre les répartitions des énergies absorbées et émises.

L'étude des spectres d'excitation de nos produits a montré qu'il existait un maximum principal très important pour 3 880 Å ± 50, qui ne varie pas en position avec la concentration et garde la même valeur pour l'iodure



I. Absorption de CdI_2.
II. Absorption de $CdI_2(P)$, $c = 10^{-3}$.
Hachuré : absorption due à la présence de plomb.

de cadmium non activé. Il paraît donc probable qu'une partie importante de la luminescence des produits activés $CdI_2(Pb)$ est due à une absorption de l'énergie incidente par le cristal de base et à son transfert aux centres luminogènes contenant le plomb.

Ces travaux ont été faits avec l'aide technique de Mme M. F. Guillois, de Mlles C. Daniel et M. A. Prevel et de M. J. P. Keraudren.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(¹) Ces spectres ont été obtenus sur des produits fondus, le flux lumineux étant parallèle à l'axe optique des cristaux : des mesures faites sur des couches pulvérulentes ou sublimées font penser que cette orientation présente une importance.

(*Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, I.-et-V.*)

LUMINESCENCE. — *L'extinction thermique de la luminescence comme conséquence des deux principes de la thermodynamique.* Note (*) de M. **Hugues Payen de la Garanderie**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'évaluation de la densité d'entropie d'une radiation permet de considérer l'extinction thermique de la luminescence comme une conséquence des deux principes de la thermodynamique.

On considère une enceinte sphérique dont les parois sont recouvertes d'une substance luminescente. Elle est maintenue à température constante par un thermostat. La substance est irradiée par une source convenable placée au centre de la sphère. L'enceinte comprend le rayonnement excitateur, le rayonnement thermique correspondant à la température de l'enceinte, et le rayonnement de luminescence. On suppose qu'un régime permanent est atteint. On opère avec un rayonnement excitateur monochromatique.

Soient T la température de l'enceinte, et F_0 le flux excitateur qui arrive sur la paroi. Celui-ci est finalement transformé en chaleur. $\dot{Q}$ étant la quantité de chaleur reçue par le thermostat par seconde, on a $F_0 = \dot{Q}$.

La substance transforme une partie du flux excitateur en un flux de radiation de luminescence $F_L : F_L = \eta F_0$; η est le rendement de la luminescence, toujours inférieur à un. Le flux $(1 - \eta) F_0$ est transformé en chaleur, de même que le flux F_L. On a bien

$$\dot{Q} = (1 - \eta) F_0 + F_L.$$

Appliquons maintenant le deuxième principe de la thermodynamique. Soient $S[(1 - \eta) F_0]$ et $S(F_L)$ les flux d'entropie correspondant respectivement aux flux d'énergie $(1 - \eta) F_0$ et F_L. On doit avoir

$$\frac{\dot{Q}}{T} = \frac{F_0}{T} > S[(1 - \eta) F_0] + S(F_L).$$

Or on a $S[(1 - \eta) F_0] > (1 - \eta) S(F_0)$, $S(F_0)$ étant le flux d'entropie correspondant au flux F_0.

Introduisons les températures « effectives » T_0 et T_L du rayonnement excitateur et du rayonnement de luminescence, par les égalités :

$$S(F_0) = \frac{F_0}{T_0}; \qquad S(F_L) = \frac{F_L}{T_L}.$$

Il vient

$$\frac{F_0}{T} > (1 - \eta) \frac{F_0}{T_0} + \eta \frac{F_0}{T_L}, \qquad \text{d'où} \qquad \eta < \frac{(T_0 - T) T_L}{(T_0 - T_L) T}.$$

Par ailleurs, soit $S(\eta F_0)$ le flux d'entropie correspondant au flux ηF_0, transformé en radiations de luminescence. On a

$$S(\eta F_0) < S(F_L), \qquad \text{or} \quad S(\eta F_0) > \eta S(F_0).$$

On en déduit qu'on a toujours $T_L < T_0$.

On voit que le rendement η tend vers zéro lorsque T se rapproche de T_0. T_0 est pratiquement supérieur à 2 000°K. On sait que l'extinction thermique est observée en réalité à des températures beaucoup plus basses, 100-300°C pour les ZnS (Cu). Rompe [1] a fait observer que les transitions non radiatives ont lieu dans les défauts du réseau et que l'extinction thermique n'apparaîtrait qu'à des températures beaucoup plus élevées (plus voisines de la limite T_0 calculée ici) dans un cristal sans défaut. En outre, on constate que, T_0 croissant avec F_0, plus F_0 est petit, plus l'extinction thermique se produit à basse température [2]. A la limite, si F_0 est nul, l'enceinte ne renfermant que les radiations du corps noir, l'extinction thermique est totale, même si la température de l'enceinte est peu élevée.

Ordre de grandeur de T_0 et T_L. — 1° *Calcul de* T_0. — T_0 se détermine en connaissant la densité d'énergie u_0 au niveau de la paroi et la densité d'entropie s_0 correspondante

$$T_0 = \frac{u_0}{s_0}.$$

Soient ν_0 la fréquence du rayonnement excitateur, $\Delta\nu_0$ la bande passante étroite de celui-ci, et $\bar{f}_0$ la densité moyenne de quanta correspondant à u_0; on a, $\bar{f}_0$ étant petit,

$$u_0 = \frac{8\pi h \nu_0^3}{c^3} \bar{f}_0 \Delta\nu_0; \qquad s_0 = \frac{8\pi k \nu_0^2}{c^3} \bar{f}_0 (1 - \mathrm{Ln}\, \bar{f}_0) \Delta\nu_0,$$

k est la constante de Boltzmann, h la constante de Plank et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Si l'on excite par une bande de largeur $\Delta\lambda_0 = 1$ Å autour de la radiation $\lambda_0 = 3\,650$ Å, avec un flux $F_0 = 100$ W, la sphère ayant un rayon R de 1 m, on en déduit

$$u_0 = \frac{F_0}{4\pi R^2 c} = \frac{10^{-5}}{12\pi}\ \text{C. G. S.}, \qquad \bar{f}_0 = \frac{u_0 \lambda_0^5}{8\pi hc\Delta\lambda_0} = \frac{1}{10^5 \pi}.$$

On obtient pour T_0 la valeur 2 950°K.

2° *Calcul de* T_L. — Pour un rayonnement de luminescence, le flux énergétique par intervalle unité de fréquence $F(\nu)$ émis, a la forme

$$F(\nu) = F(\nu_L) \frac{\nu^4}{\nu_L^4} \exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_L}{\Delta\nu_L}\right)^2\right],$$

ν_L et $\Delta\nu_L$ étant des constantes. En supposant $(\Delta\nu_L/\nu_L)^2$ très petit, le flux énergétique F_L émis est $F_L = \sqrt{\pi}\, F(\nu_L)\Delta\nu_L$. Le flux d'entropie S_L correspondant à F_L est

$$S_L = k\int_0^\infty \frac{F(\nu)}{h\nu}[1 - \mathrm{Ln} f(\nu)]\, d\nu = \frac{kF_L}{h\nu_L}\left[\frac{3}{2} - \mathrm{Ln} f(\nu_L)\right].$$

$f(\nu)$ est la densité de quanta relative à la fréquence ν. L'intégrale est calculée en supposant $(\Delta\nu_L/\nu_L)^2$ négligeable. La température T_L est alors

$$T_L = \frac{F_L}{S_L} = \frac{h\nu_L}{k}\left[\frac{3}{2} - \mathrm{Ln} f(\nu_L)\right]^{-1}.$$

Ce résultat est le même que celui trouvé par Weinstein en supposant que $F(\nu)$ est une simple fonction de Gauss (3) :

$$F(\nu_L)\exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_L}{\Delta\nu_L}\right)^2\right].$$

Pour évaluer $f(\nu_L)$, on suppose la substance luminescente placée à 1 m de la source excitatrice précédente, et le rendement de la luminescence égal à 1. Pour ν_L et $\Delta\nu_L$ on prend les nombres correspondant à l'émission du sulfure de zinc activé au cuivre. On a les valeurs suivantes :

$$F_L = \frac{F_0}{4\pi R^2} = 8.10^3 \text{ erg} \mid \text{s}; \qquad \nu_L = 5,7.10^{14}\,\text{s}^{-1}; \qquad \Delta\nu_L = 5,5.10^{13}\,\text{s}^{-1}.$$

Il vient alors

$$f(\nu_L) = \frac{c^2 F_L}{2\pi^{\frac{3}{2}} h\nu_L \Delta\nu_L} = 9,90.10^{-8}$$

et $T_L = 1530°K$. On voit qu'on a bien $T_L < T_0$.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) R. Rompe, *Arbeitstagung Festkörper Physik*, Dresde, 1952, p. 94.

(2) G. F. J. Garlick, *Luminescent materials*, Oxford, Clarendon Press, 1949, p. 106.

(3) M. A. Weinstein, *J. Opt. Soc. Amer.*, 50, 1960, p. 597.

(*Laboratoire de Luminescence de la Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude par diffraction de neutrons du composé spinelle antiferromagnétique* $ZnCr_2Se_4$. Note (*) de M. **René Plumier**, transmise par M. Francis Perrin.

Le spinelle normal $ZnCr_2Se_4$ est un hélimagnétique dont le vecteur de propagation est [001]. Les moments de spin fortement couplés ferromagnétiquement dans les feuillets (001) tournent d'un angle $\varphi = 42° \pm 1°$ en passant aux feuillets adjacents.

L'étude magnétique du composé $ZnCr_2Se_4$ a été effectuée par Lotgering ([1]). Il s'agit d'un antiferromagnétique dont la température de Néel est d'environ 20°K. La température de Curie largement négative ($\theta = -115°K$) suggère l'existence de fortes interactions ferromagnétiques.

1. *Structure nucléaire.* — Nous retrouvons, par diffraction des neutrons à la température ambiante le paramètre a observé aux rayons X, soit $a = 10,44$ Å. La méthode de raffinement des moindres carrés entreprise sur 17 réflexions nucléaires permet de déterminer avec précision le paramètre u de l'oxygène ($u = 0,3843 \pm 0,0006$) et le paramètre μ d'inversion ($\mu < 1$ %), le facteur R étant égal à 2,5 % ([2]).

2. *Structure magnétique.* — A 4,2°K, les réflexions nucléaires apparaissent avec la même intensité qu'à la température ambiante. Il apparaît également des réflexions supplémentaires attribuables à l'existence de l'ordre magnétique à grande distance. Ces réflexions ne peuvent s'indexer sur la base de la maille chimique ni sur la base d'une maille chimique de paramètre double de la maille fondamentale.

Ces réflexions peuvent, par contre, s'interpréter si l'on admet que les moments de spin situés dans des feuillets (001) distants de $a/4$ sont parallèles dans un même feuillet mais ont tourné d'un angle $\varphi = 42° \pm 1°$ en passant aux feuillets adjacents. Il s'agit donc d'un hélimagnétique ([3]) dont le vecteur $\vec{\tau}$ est parallèle à la direction [001] et dont la longueur est donnée par τ, $a = 0,465 \pm 0,01$. Cette période non commensurable avec le paramètre a de la maille chimique indique que des feuillets (001) distants de $9a/4$ auront approximativement des spins parallèles. Notons que des expériences entreprises à $T = 14,5°K$ ($T/T_N = 0,725$) et $T = 17,5°K$ ($T/T_N = 0,875$) n'ont pas permis d'observer un changement de φ en fonction de la température.

Les intensités expérimentales et celles obtenues par le calcul pour le modèle considéré ci-dessus sont consignées dans le tableau I.

Pour les intensités calculées, on choisit la valeur du spin seul ([1]), soit $S = 3/2$; les intensités sont alors données ([4]) par

$$I = 0,29j \sin^2\beta(1 + \cos^2\theta) \mid F \mid^2,$$

où j est la multiplicité, θ l'angle compris entre la direction des vecteurs de diffusion et de propagation et β l'angle des spins avec le vecteur de propagation; ici $\beta = \pi/2$. L'accord est généralement bon ([5]), mais suggère que le facteur de forme de Mn^{2+} que nous avons adopté décroît plus rapidement que le facteur de forme de Cr^{3+}. On notera, en particulier, l'existence des réflexions $(000)^{\mp}$ apparaissant à un angle $\theta = 1^{\circ}27'$ ($\lambda = 1,139$ Å).

TABLEAU I.

k h l.	I_{calc} (barns).		I_{obs}.
$(0\ 0\ 0)^{\pm}$		167,04	176
$(1\ 1\ 1)^{-}$		93,96	91
$(1\ 1\ 1)^{+}$		126,8	126,9
$(1\ 1\ 3)^{-}$		147,25	174
$(3\ 1\ 1)^{-}$	171,7	582	650
$(2\ 2\ 2)^{-}$	410,3		
$(3\ 1\ 1)^{+}$	196,6	363,6	662
$(4\ 0\ 0)^{-}$	167		
$(1\ 1\ 3)^{+}$	155,2	635,6	768
$(1\ 2\ 2)^{+}$	478,4		

3. *Discussion de la structure magnétique.* — La disposition des moments de spin en hélice ou hélimagnétisme peut apparaître ([3]) lorsqu'un spin est soumis simultanément à des interactions ferromagnétiques de la part de certains voisins et antiferromagnétiques de la part d'autres voisins à condition toutefois que les coefficients d'échange caractérisant ces interactions soient compris dans des limites bien définies. Dans le cas de $ZnCr_2Se_4$ et si l'on admet des interactions ferromagnétiques entre spins premiers voisins (coefficient d'échange $n_0 > 0$) et antiferromagnétiques entre spins seconds voisins ([6]) (coefficients d'échange $n_1 < 0$), l'énergie d'échange s'écrit par spin

$$W = -(2n_0 + 4n_0 \cos\varphi) - (8n_1 \cos\varphi + 4n_1 \cos 2\varphi). \quad (1)$$

On trouve à l'équilibre

$$\cos\varphi = -\frac{1}{4}\,\frac{n_0 + 2n_1}{n_1}. \quad (2)$$

La structure hélimagnétique est stable si $-6 < n_0/n_1 < 0$.

Expérimentalement, $\cos\varphi = 3/4$, soit d'après (1),

$$\frac{n_0}{n_1} = -5. \quad (3)$$

Par ailleurs, la température de Curie asymptotique ([1]) fournit une autre relation entre n_0 et n_1, soit

$$6n_0 + 12n_1 = 115^{\circ}\text{K}. \quad (4)$$

De (3) et (4), il vient $n_0 = 32^{\circ}\text{K}$ et $n_1 = -6{,}4^{\circ}\text{K}$.

Des expériences actuellement en cours visent à étudier le comportement de cet hélimagnétique en présence d'un champ magnétique.

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) LOTGERING, *International Conference on Magnetism*, Nottingham, septembre 1964 et Communication privée. Notre étude a été effectuée sur un échantillon fourni par M. Lotgering des Laboratoires Philips à Eindhoven.

([2]) La méthode de raffinement des moindres carrés nous conduit à une longueur de diffusion $b_{Se} = 0{,}796.10^{-12} \pm 0{,}01$, soit une longueur inférieure de 10 % environ à la valeur $b_{Se} = 0{,}89.10^{-12}$ cm généralement admise. *Cf.* C. G. SHULL et E. O. WOLLAN, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 527.

([3]) A. HERPIN et P. MÉRIEL, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 337.

([4]) W. C. KŒHLER, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 535.

([5]) Les réflexions $(311)^+$ et $(400)^-$ pour lesquelles l'accord est moins satisfaisant sont des réflexions magnétiques situées dans le flanc de la réflexion nucléaire intense (222).

([6]) Nous nous limitons ici à ces seules interactions. Cette théorie peut s'étendre aux interactions avec voisins plus éloignés; les calculs se compliquent en conséquence.

(*C. E. A., Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Calcul des coefficients de champ cristallin dans l'aluminate de lanthane.* Note (*) de M. MAURICE ASTIER, transmise par M. Jean Wyart.

Nous avons effectué le calcul des paramètres des champ cristallin à partir des positions atomiques en supposant un modèle purement ionique. Nous nous sommes attaché, en utilisant au maximum la symétrie du site et une sommation par ensembles neutres, à faire un programme de calcul le plus rapide possible pour une convergence donnée, quite à alourdir le programme.

Comme l'a fait Mc Clure (¹) dans le cas du rubis, nous avons envisagé le calcul des coefficients de champ cristallin dans $AlLaO_3$, en supposant un modèle purement ionique; ce calcul permettra ultérieurement d'étudier l'ion Cr^{+++} placé dans un site Al. Nous avons donc fait la somme sur le plus grand nombre possible d'ions des valeurs prises par les termes monopolaire, dipolaire, quadrupolaire, etc. du potentiel électrostatique, créés par les ions du réseau.

$AlLaO_3$ est rhomboédrique, mais pseudo-cubique, et peut être décrit à partir de la pérowskite par de petites déformations. Pour chaque espèce d'atome, on a, à la symétrie ternaire près, deux sortes d'atomes, l'un subissant une déformation $\vec{u}$, l'autre une déformation $\vec{v}$. Mais à ces déformations près, on peut remplir l'espace en plaçant les ions sur les surfaces de cubes successifs, parallèles au cube initial, et de côté multiple entier du côté de ce cube. Le cube initial Al, La_8, O_6 entoure l'ion central Al (*figure*); il est formé de huit La aux sommets, un Al au centre, six O aux centres des faces.

Les petits écarts à cette structure idéale ont été évalués par de Rango et coll. (²). Ces auteurs hésitent encore entre les groupes $R\bar{3}c$ et $R3c$. En fait les coordonnées atomiques correspondent, aux erreurs d'expérience près, à une structure centrée. On a alors $\vec{u} = -\vec{v}$. Nous avons préféré nous placer dans le groupe non centré R 32, qui convient aussi pour décrire ces positions atomiques fournies avec la précision des expériences.

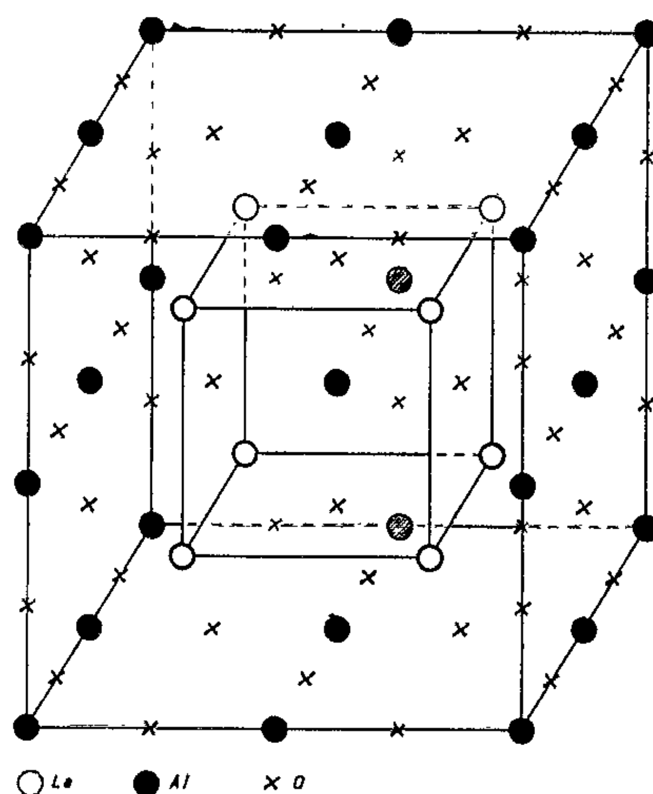
Comme dans le calcul de la constante de Madelung, on prend le numéro des cubes comme indice de sommation, et de plus, pour améliorer la convergence, on considère des volumes globalement neutres compris entre deux cubes voisins, chaque ion étant compté pour la fraction d'espace qu'il occupe effectivement dans la coquille, par exemple 1/2 pour la surface, 1/4 pour une arête saillante, 3/4 pour une arête rentrante, etc. L'indice de sommation est alors celui du cube extérieur à chaque coquille.

On a choisi des axes de coordonnées rhomboédriques parallèles aux arêtes des pseudo-cubes, en prenant comme unité le côté du premier

cube. La maille élémentaire rhomboédrique a pour arête le vecteur de coordonnées quasi cubiques (1, 1, 0). Les repérages se font donc en axes obliques, mais les calculs avec métrique se font en coordonnées sphériques.

La symétrie étant $R\bar{3}c$, et compte tenu de la position des atomes il suffit de prendre en compte le 1/6 des ions participant au potentiel. Nous nous sommes donc attaché à décrire toute la structure à partir de 1/6 d'espace, et nous avons choisi une face du cube de côté 1 et ses homologues par homothétie.

Une maille cubique (cube de côté 2) étant quadruple de la maille simple rhomboédrique, les translations entières du réseau cubique simple nous donneraient deux fois trop de points, ceux correspondant respectivement



Structure idéale du type pérowskite.
On a représenté les cubes de côté 1 et 2, en supposant leurs faces avant enlevées.

à $\vec{u}$ et $\vec{v}$. Dans notre structure centrée, il fallait donc repérer les atomes $\vec{u}$ et $\vec{v}$. Il était donc aussi simple de décrire une structure non centrée.

Si la structure n'est pas centrée, 1/6 d'espace n'est pas suffisant, on engendre alors le volume symétrique par rapport au centre : on change les signes de $\vec{u}$ et $\vec{v}$, et l'on change ensuite le signe de toutes les coordonnées. En fait, pour les cations, on a prévu aussi un programme simplifié correspondant à leurs positions particulières aux nœuds de réseaux quasi cubiques.

Nous engendrons le réseau en calculant pour chaque ion la position pérowskite, puis la position vraie. D'autre part, il faut repérer à propos de chaque ion s'il est en un sommet, sur une arête ou sur une face. Pour éviter des tests très longs, il nous a paru plus simple de traiter successivement les sommets, les arêtes, l'intérieur des faces.

Par exemple, pour les oxygènes, pour repérer le type d'atome, on aurait pu faire un test sur les coordonnées dans la structure idéalisée du type pérowskite, mais cette opération étant longue sur machine à calculer,

il nous a paru plus rapide de réaliser les alternances sur chaque rangée, et à chaque changement de rangée, en repérant soigneusement le choix de $\vec{u}$ ou $\vec{v}$ à chaque début de parcours.

Nous avons utilisé cette méthode de sommation pour le calcul des paramètres de champ cristallin.

Voici les résultats relatifs à un ensemble de points contenus dans un pseudo-cube de 6 unités de côté contenant environ 1080 ions, dont tous ceux contenus dans une sphère de rayon 12 Å. Ce nombre d'ions est légèrement supérieur à celui employé par Mc Clure :

$$\left.\begin{aligned} B_0^0 &= 8,606 \\ B_2^0 &= 0,3272 \\ B_4^0 &= 18,85 \\ B_4^3 &= -506,46 \\ C_4^3 &= 202,97. \end{aligned}\right\} \begin{array}{l} \text{Unités réduites :} \\ \text{unité de charge : } e = 1; \\ \text{unité de longueur :} \\ \text{côté du cube} = 1. \end{array}$$

Les autres coefficients sont nuls à cause du centre de symétrie. Nous donnons de plus les résultats partiels relatifs à un nombre de pseudo-cubes égal à 4^3 et 5^3 afin de mettre en évidence la convergence.

		B_2^0.	B_4^0.	B_4^3.
Sommation normale.	4^3 pseudo-cubes.....	0,327 90	18,860 4	−506,555
	5^3 »	0,327 94	18,856 8	−506,451
	6^3 »	0,327 43	18,851 0	−506,492
Sommation par ensembles neutres.	4^3 »	0,328 45	18,843 5	−506,486
	5^3 »	0,327 64	18,843 0	−506,469
	6^3 »	0,327 26	18,850 1	−506,466

La valeur trouvée pour le potentiel proprement dit, B_0^0, n'a pratiquement aucun sens; la série est divergente. Par sommation à l'intérieur de sphères concentriques, il en est de même. Mais on sait bien que d'une part la valeur de ce potentiel n'a aucune incidence sur le problème physique traité, d'autre part, qu'il est toujours hasardeux de calculer un potentiel en supposant des charges à l'infini. Pour vérifier la convergence des calculs, nous avons évalué le champ électrique, B_1^0 créé par un demi-espace correspondant à trois faces de cubes, homologues par rotation ternaire. On a une série alternée faiblement convergente : $|u_{n+1}/u_n| < 0,8$ en sommation par ensembles neutres, et une série divergente en sommation normale.

Notons que la durée de ces calculs, effectués sur I. B. M. 7040 (Observatoire de Meudon) est de l'ordre de 1/20 de seconde par point en calculant les neuf fonctions utiles, soit pour le maximum prévu par le programme de 40 000 ions, de l'ordre de l'heure. Mais il semble bien inutile de considérer autant de points pour avoir une convergence suffisante.

Il semble donc possible à partir de ce programme de calculer les paramètres de champ cristallin, correspondant à plusieurs jeux de positions atomiques, pour vérifier celles qui correspondent le mieux aux propriétés optiques observées par ailleurs.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, 36, n° 10, 1962, p. 2757.

(2) de Rango, Tsoucaris et Zelwer, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1537.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effet Mössbauer, structure cristallographique et symétrie de l'effet magnétoélectrique dans* $Fe_xGa_{2-x}O_3$. Note (*) de MM. **Félix Bertaut, Georges Buisson, Jacques Chappert** et **Gérard Bassi**, transmise par M. Louis Néel.

Le composé $Fe_xGa_{2-x}O_3$ ($0,7 < x < 1,4$), découvert par Remeika [1] est piézoélectrique et possède un moment magnétique [1], la direction de facile aimantation étant l'axe c [2]. Rado [3] a récemment mis en évidence la nature *magnétoélectrique* du composé en créant une polarisation électrique selon l'axe b sous l'effet d'un champ magnétique appliqué selon c. Wood [4] a déterminé le groupe d'espace $Pc2_1n$ — (C_{2v}^9) et les paramètres $a = 8,75$ Å, $b = 9,40$ Å, $c = 5,07$ Å de la maille orthorhombique laquelle contient $Z = 8$ unités de formule.

Des monocristaux de $Fe_xGa_{2-x}O_3$ d'une composition voisine de $x = 1,2$ sont préparés par la méthode du flux de Bi_2O_3 [1]. Les échantillons étudiés par effet Mössbauer sont des poudres obtenues par broyage de monocristaux, préalablement enrichis à 65 % de ^{57}Fe. La transition ferroparamagnétique se situe légèrement au-desus de la température ambiante. Les « six raies » de Mössbauer, étudiées en fonction de la température présentent un élargissement et une dissymétrie élevée qui ne disparaît qu'aux très basses températures (H liquide). L'étude de la décomposition des raies multiples conduit à envisager la présence de quatre champs internes H_j, H_1 et H_2 correspondant à deux sites cristallographiques Fe_I et Fe_{II}, H_3 et H_4 provenant d'ions Fe sur les sites Ga_I et Ga_{II}, le spectre de H_4 étant toutefois de très faible intensité (*fig.* 1). Les déplacements isomères δ et le couplage quadrupolaire ε sont sensiblement identiques pour les différents sites. ε ne change pas de signe en fonction de T et subsiste jusqu'à 400°K. On a à 82°K, $\delta = 0,25 \pm 0,05$ (par rapport à Cu) et $\varepsilon = -0,10 \pm 0,05$ mm/s.

La comparaison avec les paramètres de réseau de α-Fe_2O_3 (type corindon) montre que $Fe_xGa_{2-x}O_3$ doit être également dense, c'est-à-dire que le réseau d'atomes d'oxygène doit être formé de plans compacts empilés selon l'axe b. L'axe hélicoïdal 2_1 du groupe $Pc2_1n$ n'autorise qu'un empilement ABAC, ABAC, ... selon b de plans compacts d'oxygène A, B et C. Les projections et sections de Patterson ainsi qu'une projection de densité électronique $\rho(xy)$ (non centrosymétrique), réalisées à l'aide de diagrammes des strates hkl ($l = 0, 1, 2$) de Weissenberg, ont permis de préciser les coordonnées x et y des atomes lourds et de trouver quelques corrélations entre leurs coordonnées z. Dans un diagramme xz il a été possible de caser d'une manière unique les atomes « octaédriques » Ga_I et Fe_{II} qui ont la même cote y (*fig.* 2 *a*). Pour loger Fe_I et Ga_{II}, seule la possibilité décrite dans

la figure 2 *b* où Fe_I octaédrique se superpose à Ga_{II} tétraédrique en projection selon Oy est compatible avec les intensités observées. Un affinement, négligeant les corrections d'absorption, de température et de distribution réelle des atomes Fe sur les sites, conduit à un facteur de confiance $R = 19\ \%$ avec les coordonnées atomiques encore provisoires du tableau I. Nous

TABLEAU I.

Positions atomiques (en millièmes).

	Ga_I.	Ga_{II}.	Fe_I.	Fe_{II}.	O_1.	O_2.	O_3.	O_4.	O_5.	O_6.
x..........	161	−150	−035	−157	010	180	170	000	160	190
y..........	100	−086	124	327	−020	000	490	230	200	780
z..........	180	170	670	180	−010	520	500	350	−170	140

Erreurs (en millièmes) sur $xy\,(\mathrm{Ga}) \pm 3$; $z\,(\mathrm{Ga}) \pm 10$; $xy\,(\mathrm{Fe}) \pm 6$; $z\,(\mathrm{Fe}) \pm 15$; $xy\,(\mathrm{o}) \pm 20$; $z\,(\mathrm{o}) \pm 40$.

numérotons les atomes, tous en position générale d'ordre 4, dans l'ordre

$$(1)\qquad xyz\,(1)\,;\quad x,\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{z}\,(2)\,;\quad \frac{1}{2}-x,\ y,\ \frac{1}{2}+z\,(3)\,;\quad \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}-z\,(4).$$

La configuration des spins et leur hamiltonien H doivent être invariants dans les opérations du groupe magnétique (de Shubnikov) $\mathcal{G}_m$ du cristal. Si H est pair dans les spins, H est aussi invariant dans les opérations

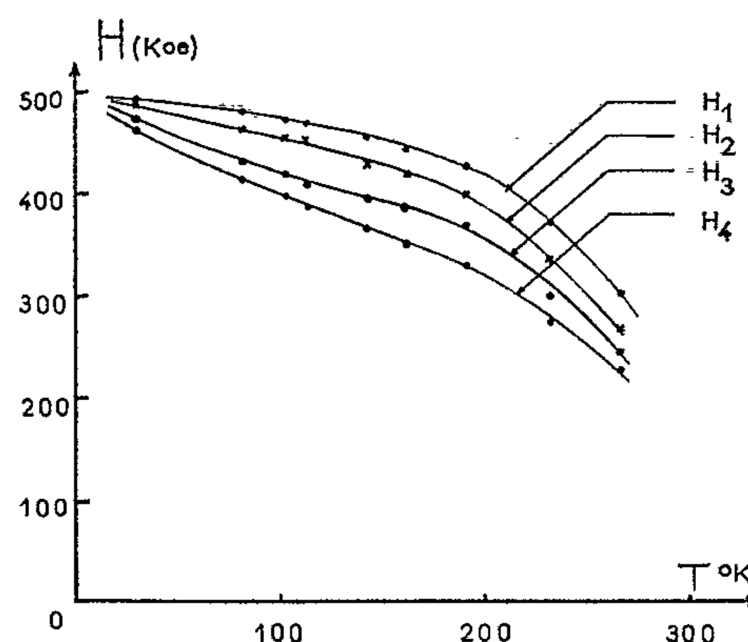


Fig. 1. — Champ magnétique H au niveau de ^{57}Fe en fonction de la température T. Les champs H_j ($j = 1, \ldots, 4$) correspondent respectivement aux atomes de Fe^{3+} sur les sites de Fe_I, Fe_{II}, Ga_I, Ga_{II} et tendent vers 500 Kœ à 0° K.

du groupe cristallographique $\mathcal{G}$ et la configuration des spins doit appartenir à une représentation irréductible de $\mathcal{G}$ ([5]). Lorsque les mailles magnétiques et chimiques coïncident, on peut choisir pour base des représentations les quatre vecteurs **F**, **G**, **C** et **A**, linéaires dans les spins $\mathbf{S}_j$, ($j = 1$ à 4).

$$(2)\qquad \begin{cases} \mathbf{F} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4\,; & \mathbf{G} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4\,; \\ \mathbf{C} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4\,; & \mathbf{A} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4. \end{cases}$$

Les composantes de ces vecteurs axiaux, se transformant selon quatre représentations $\Gamma_j (j = 1, \ldots, 4)$ de $\mathcal{G}$, sont cataloguées dans le tableau II *a*. Les caractères ± 1 de transformation sous les opérations respectives 2_1 et n y sont indiqués entre parenthèses après le symbole Γ_j. L'existence d'un moment magnétique selon O*z* [2] impose l'appartenance à la représentation Γ_4 du tableau II selon laquelle F_z peut coexister avec deux modes antiferromagnétiques C_x et G_y. Le groupe $\mathcal{G}_m$ correspondant s'obtient en « primant » [6] les opérateurs qui ont un caractère négatif

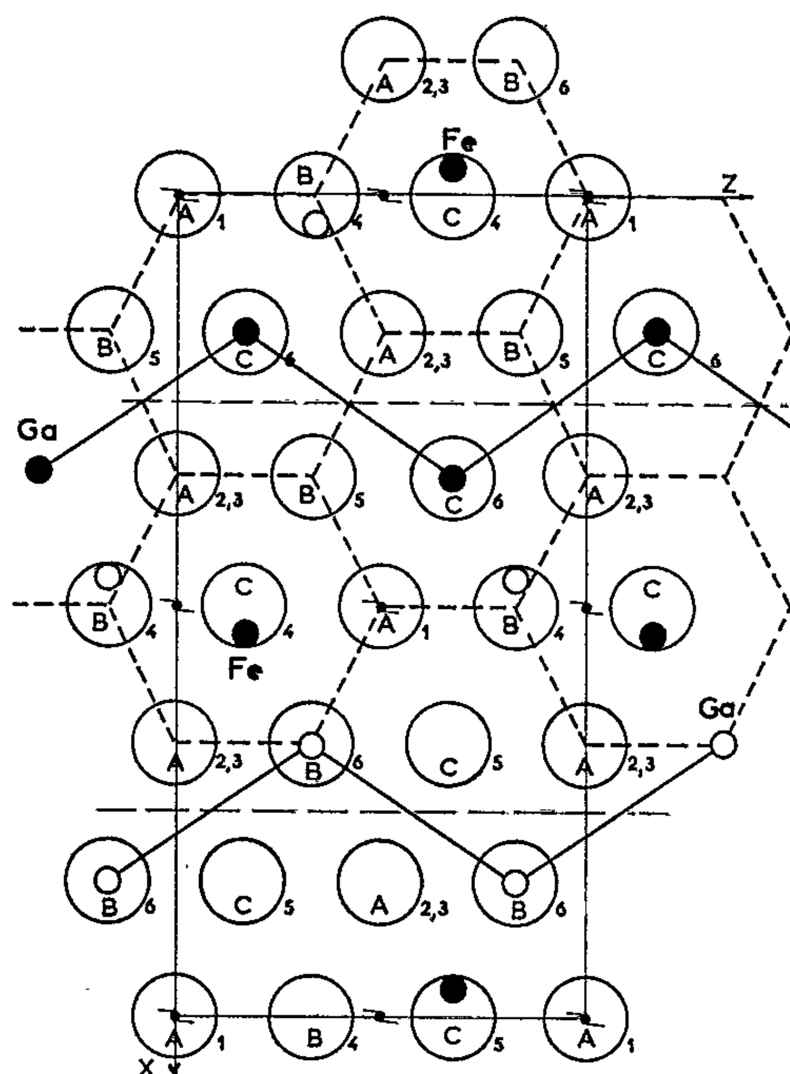


Fig. 2 *a*.

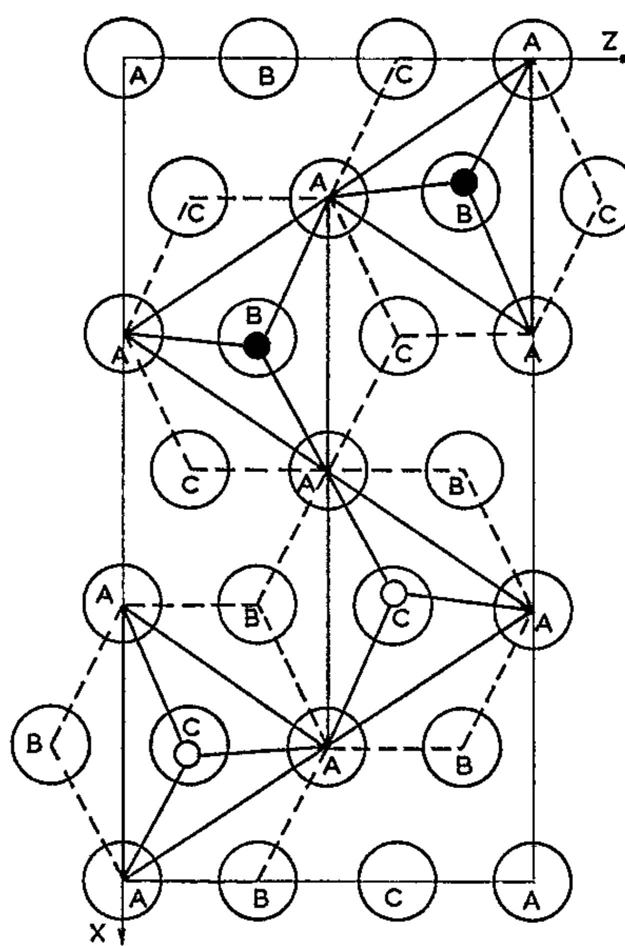


Fig. 2 *b*.

Fig. 2 *a*. — Projection partielle de la structure de $Fe_xGa_{2-x}O_3$ selon O*y* (schématique). Les octaèdres d'oxygène (grands cercles) se projettent selon des hexagones, tracés en pointillé. Les cotes approchées des plans compacts sont $y = 0{,}0$ et $0{,}500$ pour A, $y = 0{,}25$ pour B et $y = 0{,}75$ pour C. La cote des cations Ga_I et Fe_{II}, marqués par des petits cercles pleins, est $y \sim 0{,}100$, celle des petits cercles vides est $y \sim 0{,}600$.

Fig. 2 *b*. — Les petits cercles pleins correspondent à Ga_{II} tétraédrique à $y \sim 0{,}400$. superposé à Fe_I octaédrique en $y \sim 0{,}800$ (tétraèdre en trait plein, octaèdre en pointillé). Les petits cercles vides correspondent aux mêmes cations déplacés de $y = 0{,}500$. La structure complète s'obtient en superposant 2 *a* et 2 *b*.

dans $\mathcal{G}$. Donc l'axe 2_1 et le plan de glissement c dans $\mathcal{G}$ deviennent respectivement antiaxe $2'_1$ et antiplan c' dans $\mathcal{G}_m$ qui sera noté $P c' 2_1 n$, en accord avec Abrahams et coll. [7].

Par analogie avec les vecteurs axiaux $\mathbf{F}_m$, $\mathbf{G}_m$, $\mathbf{C}_m$, $\mathbf{A}_m$ où l'indice m caractérise les modes *magnétiques* on peut définir des vecteurs polaires $\mathbf{F}_e$, $\mathbf{G}_e$, $\mathbf{C}_e$, $\mathbf{A}_e$ l'indice e caractérisant des modes de dipôles *électriques* $\mathbf{m}_j$ (avec $\mathbf{F}_e = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4$ etc.). Le tableau II *b* classe leurs composantes selon les représentations auxquelles elles appartiennent.

TABLEAU II.

Représentations de vecteurs axiaux (indice m) *et polaires* (indice e).
Groupe $Pc2_1n$.

Représentations.	(a) Vecteurs axiaux. x.	y.	z.	(b) Vecteurs polaires. x.	y.	z.
$\Gamma_1 (++)$	G_m	C_m	A_m	A_e	F_e	G_e
$\Gamma_2 (+-)$	A_m	F_m	G_m	G_e	C_e	A_e
$\Gamma_3 (-+)$	F_m	A_m	C_m	C_e	G_e	F_e
$\Gamma_4 (--)$	C_m	G_m	F_m	F_e	A_e	C_e

Lorsque le hamiltonien contient des termes produits, linéaires *et* dans les spins $\mathbf{S}_j$ *et* dans les moments dipolaires $\mathbf{m}_j$, les antiopérateurs du groupe magnétique $\mathcal{G}_m$ s'appliquent à la partie spin (axiale) tandis que les opérateurs ordinaires de $\mathcal{G}$ s'appliquent à la partie polaire. Comme le mode magnétique appartient (par définition) à la représentation identité de $\mathcal{G}_m$, le mode électrique qui lui est couplé doit appartenir à la représentation identité Γ_1 de $\mathcal{G}$ (1re ligne, tableau II *b*). Dans le cas présent un terme de couplage $a_{me}F_{mz}F_{ey}$ est donc possible et c'est précisément ce couplage d'une aimantation F_{mz} avec une polarisation F_{ey} (3) qui est observé.

Pour expliquer l'aimantation à saturation, de l'ordre de 1 μ_B par atome de fer (2), Abrahams et coll. (7) ont proposé un modèle où une forte composante antiferromagnétique (en principe permise selon le tableau II) serait associée à une faible composante ferromagnétique. Nos diagrammes de poudres de diffraction neutronique, enregistrés à 100°C et à 80°K contredisent leur modèle. Aucune raie caractéristique d'un mode antiferromagnétique C_x ou G_y n'apparaît à basse température. Les intensités magnétiques d'une part, la faible valeur de l'aimantation d'autre part (2) s'expliquent aisément par un modèle ferrimagnétique, c'est-à-dire par un couplage de Néel des modes ferromagnétiques des quatre sites de telle sorte que les spins de Fe^{3+} soient parallèles à Oz sur les sites de Fe_I et de Ga et antiparallèles sur ceux de Fe_{II} (et de Ga_{II}, faiblement occupé).

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) J. P. REMEIKA, *J. Appl. Phys.*, 31, S, 1960, p. 263.
(2) C. H. NOWLIN et R. V. JONES, *J. Appl. Phys.*, 34, 1962, p. 1262.
(3) G. T. RADO, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 335.
(4) E. A. WOOD, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 682.
(5) Cela est vrai pour un hamiltonien d'ordre 2 et en absence de dégénérescence (*cf.* E. F. BERTAUT, *Magnetism*, III, 1963, chap. 4, Éd. Suhl et Rado, Academic Press).
(6) A certains opérateurs C_k du groupe $\mathcal{G}$ correspondent des antiopérateurs $C'_k = C_k R$ dans $\mathcal{G}_m$. R est l'opérateur « renversement du temps ».
(7) S. C. ABRAHAMS et J. M. REDDY, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 688.

(*Centre d'Études nucléaires*, B. P. 269, *Grenoble*
et *Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*,
B. P. 319, *Grenoble, Isère*.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Interaction défauts-impureté dans le fer de fusion de zone pollué en nickel et irradié aux neutrons rapides à 77°K.* Note (*)
de MM. **Pierre Vigier**, **Vital Hivert**, **Pierre Moser** et **Emmanuel Bonjour**, transmise par M. Louis Néel.

L'influence de traces de nickel dans le fer irradié aux neutrons rapides à 77°K a été étudiée par libération d'énergie stockée, frottement interne et traînage magnétique. De nouveaux défauts ont été mis en évidence : l'un est attribué à une interaction interstitiel-nickel, un autre à une interaction di-interstitiel-nickel.

Les défauts ponctuels créés dans le fer pur par une irradiation aux neutrons à la température de 77°K ont été étudiés par diverses méthodes : traînage magnétique [(1), (2), (3)], frottement interne (4), libération d'énergie stockée (5) et résistivité électrique (6).

La réorientation des interstitiels et des di-interstitiels a été mise en évidence par l'apparition de bandes de traînage magnétique et de pics de frottement interne; à la guérison de ces défauts correspondent respectivement les stades I et II de diminution de la résistivité électrique, les pics I et II de libération d'énergie stockée ainsi que la disparition des bandes de traînage et des pics de frottement interne associés.

Les interactions entre défauts et impuretés ont été étudiées en polluant le fer avec divers métaux [(3), (7), (8), (9)]. Celui qui a donné les effets les plus marqués est le nickel qui permet de dégager plusieurs phénomènes nouveaux.

Effet de traces de nickel sur le stade I. — Les mesures de libération d'énergie stockée réalisées sur des échantillons diversement pollués par du nickel et irradiés à 77°K dans la pile *Mélusine* de Grenoble (dose : $0{,}9.10^{18}$ n. v. t. > 1 MeV) montrent au cours d'un recuit linéaire à la vitesse de 2,2 degrés/mn, un pic supplémentaire correspondant à l'annihilation d'un défaut I' situé vers 133°K. Si la teneur en nickel augmente, la hauteur du pic I' croît tandis que celle du pic I diminue (*fig.* 1).

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par résistivité (7).

Les mesures de traînage magnétique et de frottement interne réalisées avec du fer pollué par du nickel font apparaître, par rapport à ce qui est observé sur du fer pur irradié dans les mêmes conditions, une nouvelle bande de traînage vers 78°K et un nouveau pic de relaxation dont le maximum se situe à 95°K (fréquence d'oscillation : 0,5 Hz). Immédiatement après irradiation, cette bande et ce pic I' ont une amplitude faible; un recuit partiel augmente considérablement leur importance et un recuit plus énergique les fait disparaître. Les figures 2 et 3 présentent cette évolution observée au cours de recuits isochrones successifs de 30 mn et de 5 en 5 degrés. En outre, cette bande et ce pic indiquent que le défaut

correspondant se réoriente suivant un spectre d'énergie d'activation très étroit, d'énergie moyenne 0,18 ± 0,02 eV. Les expériences de traînage montrent que ce défaut crée une perturbation anisotrope de direction [100].

La cinétique de recuit a été étudiée par les trois méthodes indiquées ci-dessus et l'on obtient, aux erreurs d'expérience près, la même énergie de guérison $E_g = 0,26 \pm 0,04$ eV.

Effets de traces de nickel sur le stade II. — Au niveau du stade II un autre défaut supplémentaire II′ apparaît puis disparaît. Il se manifeste sous forme d'un pic de frottement interne de faible hauteur situé vers 125°K (fréquence : 0,5 Hz) et d'une bande de traînage de grande amplitude située vers 106°K.

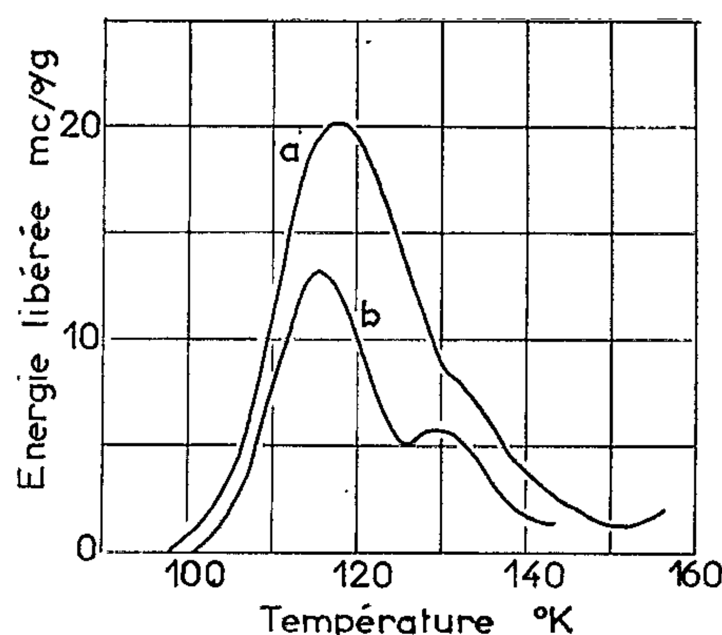


Fig. 1. — Énergie libérée au cours d'un recuit linéaire à 2,2 degrés/mn sur des échantillons de fer pollué par du nickel.
(*a*) 0,09 %; (*b*) 1 %.

Ce défaut est caractérisé par un spectre d'énergie de réorientation très étroit, de valeur moyenne 0,25 eV. Son énergie de guérison est de 0,4 ± 0,1 eV et la perturbation qu'il crée dans le réseau cristallin présente une anisotropie différente de [100]. Ce défaut ressemble ainsi à l'une des formes du di-interstitiel fer-fer, observé dans le fer pur [(2), (3)]. Par contre, son énergie de couplage magnétocristallin (10) est beaucoup plus forte (au moins d'un facteur 1,6).

Autres effets. — Au cours de recuits isochrones, d'autres bandes de traînage se développent, passent par un maximum puis disparaissent; citons par exemple les bandes situées à 60 et 93°K dont l'amplitude passe par un maximum après les paliers à 185 et 215°K respectivement. Ces phénomènes avaient déjà été observés pour le fer pur, mais leur amplitude était beaucoup plus faible (2).

Ces résultats expérimentaux peuvent s'expliquer en supposant la formation puis la rupture de couples défaut-atome de nickel : les phénomènes I′ et II′ correspondraient alors, respectivement, à des associations interstitiel-atome de nickel et di-interstitiel-atome de nickel. Toutefois, ces hypothèses interprètent assez mal l'étroitesse de spectres d'énergie

de réorientation des défauts I′ et II′ ainsi que l'augmentation importante du couplage magnétocristallin du di-interstitiel en présence d'un atome de nickel.

Balthesen, Isebeck et Wenzl ont publié récemment une étude par « traînage magnétique de fer de haute pureté irradié aux neutrons à basse température » ([11]). Ces auteurs ont observé des zones de traînage d'amplitude considérable qu'ils pensent toutes être dues à des défauts intrinsèques et non à des complexes défauts-impuretés. Parmi ces zones

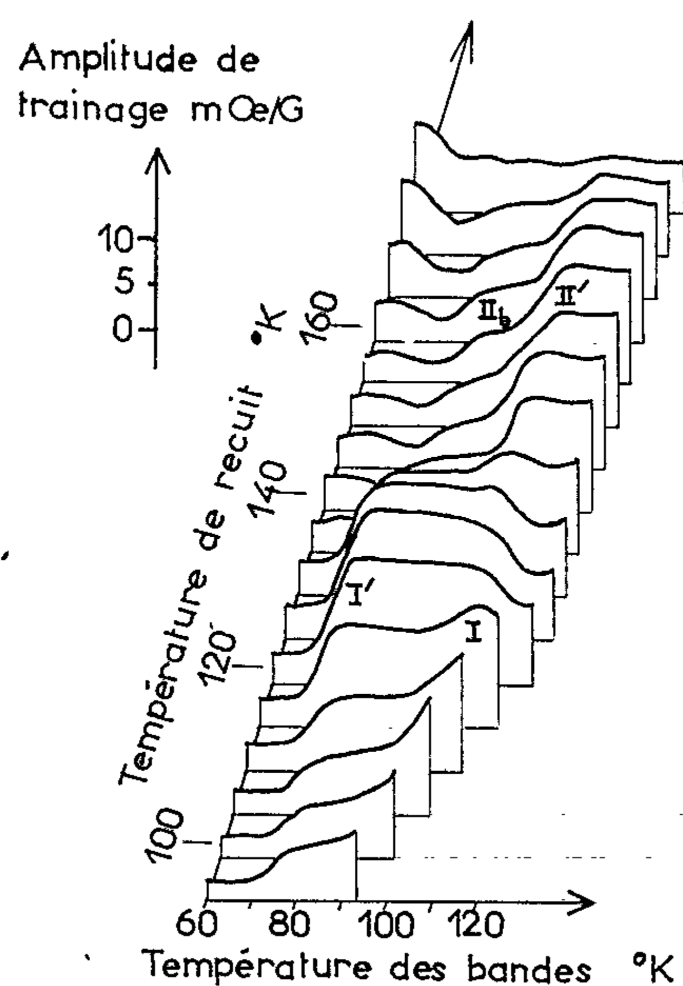


Fig. 2.

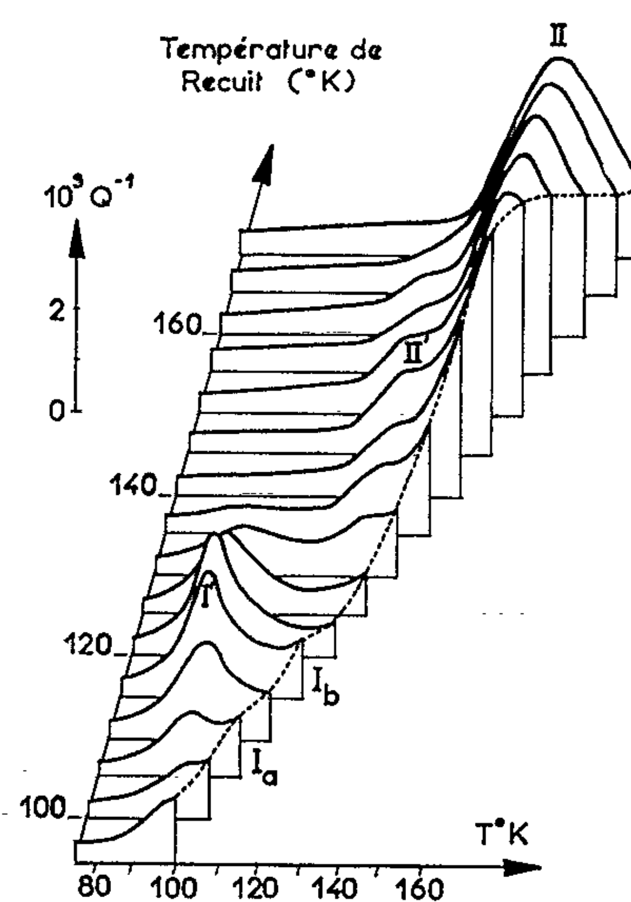


Fig. 3.

Fig. 2. — Traînage magnétique; variation de l'amplitude des bandes de traînage au cours d'un traitement isochrone (5°, 30 mn).

Fig. 3. — Frottement interne observé au cours de montées linéaires à 180 degrés/h après des recuits de 30 mn tous les 5 degrés.

se retrouvent, éventuellement avec des déplacements, beaucoup de bandes de traînage observées antérieurement sur du fer de fusion de zone, mais l'ordre de grandeur des amplitudes est très différent [(2), (12), (13)]; les déplacements peuvent peut-être s'expliquer par la différence des fréquences utilisées, mais également par la présence d'impuretés; quant aux amplitudes, nous avons montré qu'elles varient d'une manière considérable si des atomes étrangers sont présents dans le fer (diminution, augmentation, création de nouvelles bandes). De ce fait, il nous semblerait plus naturel d'expliquer les observations de Balthesen et coll. par des phénomènes successifs de piégeage et de dépiégeage, malheureusement nous n'avons aucune indication sur la pureté des échantillons utilisés par ces auteurs.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) P. MOSER, D. DAUTREPPE et P. BRISSONNEAU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3963.
(2) P. MOSER et D. DAUTREPPE, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 516.
(3) P. MOSER, *Thèse* (sous presse).
(4) D. DAUTREPPE, V. HIVERT, P. MOSER et A. SALVI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4539.
(5) E. BONJOUR et P. MOSER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1256.
(6) C. CASSAYRE, D. DAUTREPPE et J. PAULEVÉ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 370.
(7) C. MINIER-CASSAYRE et D. DAUTREPPE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2368.
(8) C. MINIER-CASSAYRE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 541.
(9) P. VIGIER et P. MOSER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2443.
(10) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 249.
(11) E. BALTHESEN, K. ISEBECK et H. WENZL, *Phys. Stat. Sol.*, 8, 1965, p. 603.
(12) D. DAUTREPPE et P. MOSER, *Colloque A. I. E. A.*, Venise, 7-11 mai 1962.
(13) P. MOSER, P. PERETTO, D. DAUTREPPE et P. VIGIER, *Conf. Magn. and Magn. Mat.*, Minneapolis, 16-19 novembre 1964.

(*Centre d'Études nucléaires*,
B. P. n° 269, *Grenoble*, *Isère*.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Remarque sur l'application de la méthode des ondes distordues (approximation DWBA) à la théorie du « stripping » de Coulomb pour les réactions (d, p).* Note (*) de M. **Henri Beaumevieille**, Mme **Nicole Longequeue** et M. **Jean-Pierre Longequeue**, transmise par M. Louis Néel.

Appliquant la théorie générale des ondes distordues (méthode DWBA) aux réactions (d, p) dans le cas d'un fort champ coulombien (« stripping » de Coulomb), en remplaçant les ondes partielles distordues par les facteurs coulombiens $e^{i\sigma_l} F_l$ pour les voies initiale et finale, on obtient une théorie simplifiée. Le noyau final considéré comme formé d'un neutron et du noyau cible y est décrit pour $R > R_c$ par la fonction d'onde radiale $h_l^{(1)}(ik_n r)$ et pour $R < R_c$ par celle de l'oscillateur harmonique. Les résultats dans le cas $l_n = 0$ sont identiques à ceux déjà obtenus [(1) à (4)] pour les distributions angulaires, mais différents pour la valeur absolue de la section efficace. Les formules sont également données dans le cas $l_n = 1$.

1. Les réactions (d, p) sont un important moyen d'étude de la spectroscopie nucléaire. A l'origine, la théorie simple de Butler (onde plane) a montré la possibilité de déterminer le moment angulaire orbital transféré au noyau résiduel. Par la suite, il a été proposé, pour mieux décrire l'interaction, d'utiliser l'approximation de Born d'ondes distordues DWBA tenant compte de la diffusion et de l'absorption des deutons et des protons, en remplaçant les ondes planes par les ondes distordues obtenues dans la diffusion élastique.

2. Lorsque le champ coulombien est important [cas des réactions (d, p) pour les noyaux lourds], l'effet des interactions nucléaires est faible. La théorie du « stripping » de Coulomb a été traitée [(1) à (4)] dans le cas $l_n = 0$; l'application faite aux réactions (d, p) sur des noyaux lourds est en bon accord avec l'expérience. Le phénomène de « stripping » coulombien a aussi été observé (5) dans notre laboratoire, dans le cas de noyaux légers, pour de faibles énergies des deutons incidents.

Pour obtenir une théorie plus générale de ces réactions (d, p) de Coulomb, on utilise la méthode DWBA avec potentiel de « portée nulle »; les formules obtenues sont générales et permettent de distinguer les cas $l_n = 0, 1, \ldots$.

3. La théorie générale pour une réaction A (d, p) B calcule l'amplitude de transition (6) :

$$(1) \qquad T = \int d\vec{r}_d \int d\vec{r}_p \chi_p^{*(-)}(\vec{k}_p, \vec{r}_p) < J_B M_B, S_p m_p | V | J_A M_A, S_d m_d > \chi_d^{(+)}(\vec{k}_d, \vec{r}_d),$$

$\vec{r}_d$, $\vec{r}_p$ étant les distances relatives des paires de particules (d, A) (p, B); $\vec{k}_d$, $\vec{k}_p$ les nombres d'ondes associés; le facteur $\langle J_B M_B, S_p m_p | V | J_A M_A, S_d m_d \rangle$ est l'élément de matrice de l'interaction; $J_A J_B$, S_d, S_p étant les spins des particules (A, B; d, p); M_B, m_p, M_A, m_d leurs composantes sur l'axe z. La section efficace (6) est obtenue après développement de l'élément de

matrice en termes qui correspondent au transfert au noyau d'un moment angulaire défini $\vec{j}$, comprenant une partie orbitale $\vec{l}$ et une partie de spin $\vec{s}$ suivant le mode de couplage :

$$\vec{j} = \vec{J}_B - \vec{J}_A; \quad \vec{s} = \vec{S}_d - \vec{S}_p; \quad \vec{l} = \vec{j} - \vec{s},$$

soit

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{2J_B + 1}{2J_A + 1} \sum_j D_0^2 S_{lsj} \sigma_{lsj}(0), \tag{2}$$

avec

$$\sigma_{slj}(0) = \frac{(\mu_p)\mu_d}{(2\pi\hbar^2)^2} \frac{k_p}{k_d} \sum_m \left| \beta_{sj}^{lm} \right|^2 \tag{3}$$

et

$$(2l+1)^{\frac{1}{2}} i^l \beta_{sj}^{lm} = \int d\vec{r} \chi_p^{(-)}(\vec{k}_p, \vec{r}) f_{lsjm}(\vec{r}) \chi_d^{(+)}(\vec{k}_d, \vec{r}) \tag{4}$$

à condition de considérer une interaction V_{np} locale; D_0^2 caractérise la valeur de l'interaction ([6]) : $D_0^2 = 1{,}5.10^4$ MeV^2 Fermi^3; S_{lsj} est le facteur spectroscopique habituel; la fonction $f_l(\vec{r})$ est le facteur de forme et est identifiée à la fonction d'onde de la particule capturée dans l'état $|l, m\rangle$, soit

$$\begin{cases} f_l(\vec{r}) \equiv A h_l^{(1)}(ik_n r) Y_l^m(\theta_n, \varphi_n) & \text{pour} \quad r > R_c, \\ f_l(\vec{r}) \equiv B r^l e^{-\beta r^2} F\left(\dfrac{l+1-N}{a}, l + \dfrac{3}{2}, \beta r^2\right) & \text{pour} \quad r < R_c, \end{cases} \tag{5}$$

le paramètre β et les constantes A et B étant obtenues à partir des conditions de continuité, et en normalisant $f(\vec{r})$.

4. Dans le cas du « stripping » de Coulomb, on remplace les fonctions $\chi_p^{*(-)}$ et $\chi_d^{(+)}$ par les fonctions coulombiennes $\psi_p^{(-)}$ et $\psi_d^{(+)}$. Pour η_p, $\eta_d > 1$ la contribution de la région intérieure $R < R_c$ dans (4) peut être négligée et (4) s'écrit :

$$(2l+1)^{\frac{1}{2}} i^l \beta_{sj}^{lm} = A \int_{R_c}^{\infty} d\vec{r} \psi_p^{*(-)} h_l^{(1)}(ik_n r) Y_l^m(\theta_n, \varphi_n) \psi_d^{(+)} \tag{6}$$

qui est l'intégrale habituelle de « stripping ».

Cas $l_n = 0$. — On développe les fonctions $\psi_p^{(-)}$ et $\psi_d^{(+)}$ en ondes partielles

$$\psi_d^{(+)} = \frac{1}{k_d r} \sum_{l=0}^{\infty} (2l_d + 1) i^{l_i} e^{i\sigma_{l_i}} F_{l_i}(\eta_l, k_l r) P_{l_i}(\hat{k}.\hat{r}), \tag{7}$$

$$\sigma_{l_i} - \sigma_0 = \sum_{n=0}^{l_i} \text{arc tg} \frac{\eta}{l_i}$$

donnant

$$\beta_{sj}^{0} = \frac{\sqrt{4\pi}\,A}{k_p k_d} e^{i[\sigma_0(d)+\sigma_0(p)]} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{i[(\sigma_l-\sigma_0)_d+(\sigma_l-\sigma_0)_p]} I_l P_l(\hat{k}_d.\hat{r}), \tag{8}$$

$$I_l = \int dr\, F_l(p)\, F_l(d) \frac{e^{-k_n r}}{k_n r}. \tag{9}$$

La distribution angulaire est alors donnée par le module carré de la sommation dans (8); on observe :

— le développement (8) converge très rapidement : il suffit de calculer les quatre ou cinq premiers termes;

— le terme impair prépondérant dans la distribution angulaire (coefficient de P_1) est donné par $6 I_0 I_1 \cos\varphi$ avec le facteur de phase $\varphi = \operatorname{arc\,tg}\eta_d + \operatorname{arc\,tg}\eta_p$(si η_p, $\eta_d > 1$, $\varphi > \pi/2$) montrant que la distribution angulaire présente un pic vers l'arrière.

Cas $l_n \neq 0$. — L'amplitude de β_{sj}^{lm} reste exprimée par (6). Identifiant (7) avec le développement des fonctions d'ondes distordues

$$\chi_i = \frac{1}{k_i r} \sum_{l_i} (2l_i+1)\, i^{l_i} \chi_{l_i}(k_i r)\, P_{l_i}(\hat{k}_i.\hat{r}), \tag{10}$$

on voit que les résultats généraux de la méthode DWBA peuvent être appliqués en remplaçant les fonctions partielles distordues $\chi_{l_i}(k_i r)$ par $e^{i\sigma_{li}} F_{l_i}$ dans le calcul des intégrales radiales

$$\int \chi_{l_p}(p)\, \chi_{l_d}(d) f_l\, dr.$$

Dans le cas $l_n = 1$, par exemple,

$$\beta_{sj}^{lm} = \frac{\sqrt{4\pi}\,A}{k_p k_d} \sum_{l_p, l_d} e^{i(\sigma_{l_d}+\sigma_{l_p})} \Gamma_{l_p l_d}^{1m} P_{l_p}^{m}(0)\, I_{l_p l_d}^{1},$$

$$I_{l_p l_d}^{1} = \int_{R_c}^{\infty} dr\, F_{l_p}(k_p r)\, h_1^{(1)}(ik_n r)\, F_{l_d}(k_d r), \tag{11}$$

les coefficients $\Gamma_{l_p l_d}^{lm}$ étant donnés par ([7])

$$\Gamma_{l,l+1}^{11} = \Gamma_{l,l-1}^{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \qquad \Gamma_{l,l+1}^{10} = l+1, \qquad \Gamma_{l,l-1}^{10} = -l.$$

5. Cette étude terminée, nous avons eu connaissance du travail effectué par Morinigo ([8]). Dans le cas du « stripping » de Coulomb pour $l_n \neq 0$, la fonction d'onde de l'état lié formé par la particule capturée et la cible est prise égale à sa forme asymptotique $r^l e^{-\beta r}/r$ et l'intégrale de « stripping » définie de zéro à l'infini, dans ce cas l'expression $\sum_m |I_{l_m}|^2$ peut être évaluée analytiquement.

6. Des expériences sont en cours pour vérifier les conditions de validité des approximations présentées ici et les résultats complets seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 8 mars 1965.
(1) K. A. Ter Martirosian, *J. Exp. Theor. Phys. U. S. S. R.*, 29, 1955, p. 713.
(2) W. D. Barfield, B. M. Bacon et L. C. Biedenharn, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 964.
(3) A. Dar, A. De Shalit et A. S. Reiner, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 1732.
(4) F. B. Morinigo, *Nuclear Phys.*, 50, 1964, p. 136.
(5) N. Longequeue, H. Beaumevieille, J.-P. Longequeue, M. Sandon et E. Ligeon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 517.
(6) G. R. Satchler, *Nuclear Phys.*, 55, 1964, p. 1.
(7) R. H. Bassel, R. M. Drisko et G. R. Satchler, *O. R. N. L.*, 3240, 1962.
(8) F. B. Morinigo, *Nuclear Phys.*, 62, 1965, p. 373.

(*Laboratoire de Physique nucléaire,*
Faculté des Sciences et Centre d'Études nucléaires,
B. P. 269, *Grenoble.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la captation électrostatique du radium* A *et sur une propriété de l'émission* β *du radium* E *formé à partir du radium* A *capté.* Note (*) de MM. **Emmanuel Dubois**, **Jean Roche** et **Pierre Andanson**, transmise par M. Louis Néel.

L'émission β du RaE formé à partir de RaA recueilli par captation électrostatique sur un corps simple conducteur croît avec le numéro atomique Z de l'atome d'accueil et tend vers une limite, pratiquement atteinte à partir de Z = 47.

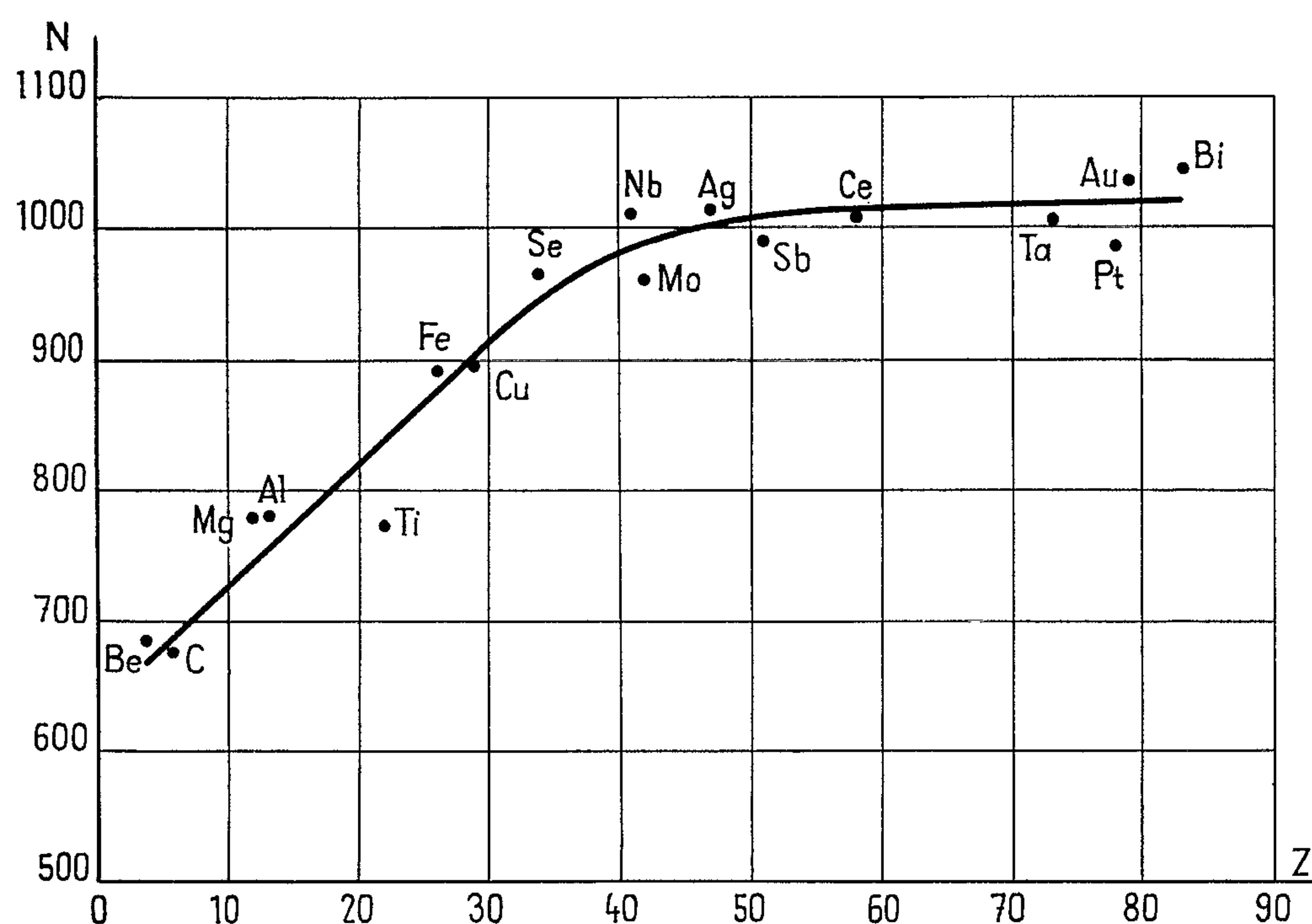
On sait que les atomes de RaA ($^{218}_{84}$Po) formés par la désintégration naturelle des atomes de radon, sont chargés positivement. Nous avons étudié leur *captation électrostatique*, en opérant dans une atmosphère enrichie en radon, obtenue par barbotage, en circuit fermé, de l'air dans une solution aqueuse de bromure de radium. La teneur de l'air en radon tend en un mois vers une valeur constante, qui est contrôlée à intervalles réguliers. La captation électrostatique a été réalisée entre électrodes planes.

Quelques heures après la fin de l'activation, tout le RaA est transformé en RaD ($^{210}_{82}$Pb) et RaE ($^{210}_{83}$Bi); l'émission β produite est alors celle de ces deux éléments, mais les rayons du RaE pénètrent seuls à l'intérieur du compteur de Geiger chargé d'apprécier l'émission; celle-ci croît avec le temps et elle tend, selon la loi théorique, vers une limite atteinte environ en un mois.

Dans ces conditions, nous avons observé que l'activité acquise par une cathode donnée en un temps donné (une semaine) croît avec la différence de potentiel appliquée entre les électrodes, atteignant asymptotiquement une valeur limite : cette captation limite ou *captage de saturation* est atteinte lorsque toutes les particules de RaA produites sont recueillies.

Le fait le plus saillant est le suivant : l'émission β obtenue, à aire d'électrodes et concentration de radon égales, et pour le captage de saturation, dépend de la *nature* de l'électrode captatrice; elle *croît régulièrement* avec la masse ou le numéro atomique du conducteur. Sur le graphique ci-joint, on a porté, en abscisses, pour 17 éléments, les numéros atomiques Z et, en ordonnées, les nombres N de particules β produites par minute et par centimètre carré d'électrode dans un gaz d'une teneur de 0,21 Ci/m^3, pour des électrodes distantes de 7 cm. La courbe tracée montre très nettement cet effet atomique : les 17 éléments conducteurs employés s'alignent à moins de 5 % près sur la courbe; cela est très satisfaisant, vu qu'il s'agit chaque fois d'une mesure *isolée* et que les erreurs expérimentales sont au moins de cet ordre de grandeur. L'effet peut être considéré comme absolument général, car les éléments mis en cause sont très divers et s'étendent du béryllium au bismuth; ils comprennent des bons conducteurs et des semi-conducteurs (C, Se) et leur état d'oxydation paraît sans importance.

On remarquera que la courbe, d'abord rapidement ascendante, s'infléchit ensuite fortement à partir du niobium et de l'argent : lorsque la masse de l'atome d'accueil est suffisamment élevée, l'émission β cesse pratiquement de s'accroître avec le numéro atomique. Les calculs classiques effectués, par exemple pour l'or, à partir de l'activité expérimentale observée, montrent que l'émission β est sensiblement égale à celle qu'on peut attendre d'une captation intégrale des particules de RaA.



Par transfert chimique de l'activité sur du sulfure de cuivre, on peut montrer que la captation est la même pour toutes les électrodes collectrices; il faut donc admettre que ce sont les propriétés *émissives* de ces électrodes qui sont diverses selon leur nature.

Nous avons tenté d'interpréter ce résultat : il vient tout d'abord à l'idée de penser que les atomes de RaA captés pénètrent à l'intérieur de l'électrode d'autant plus profondément que l'atome d'accueil est plus léger; les rayons émis ensuite par le radium E sont alors d'autant plus absorbés. Mais cette explication n'est pas valable :

1° La profondeur atteinte par la plus grande partie des atomes captés est inférieure à 1/100 de millimètre; or, une telle épaisseur est tout à fait insuffisante pour réduire, par absorption, les rayons β produits.

2° Le captage se produit même sans champ électrostatique appliqué, sous la seule action de la diffusion; il est seulement très inférieur au captage avec champ : néanmoins, les éléments se hiérarchisent de la même manière

qu'avec tension appliquée, alors qu'il ne peut plus être question que d'un captage très superficiel.

Le fait que la nature des atomes conducteurs intervienne seule laisse penser plutôt qu'il s'agit bien d'une captation atome par atome, le nombre des atomes captés étant d'ailleurs infime devant celui des atomes d'accueil superficiels. Les atomes captés jouent un rôle de traceur et leurs successeurs, RaB, C, D et E reproduisent des liaisons analogues avec les atomes d'accueil. La radioactivité n'est pas altérée, mais l'émission β est partiellement masquée et ceci d'autant plus que l'atome d'accueil est plus léger.

Il est aussi possible que les phénomènes observés soient dus à une diffusion en arrière des rayons β, mais cela est en contradiction avec le fait que l'émission obtenue avec des électrodes activées de haute masse atomique ne semble pas dépasser celle d'une émission directe avec un rendement de 100 %.

Pour avancer avec plus de sûreté dans l'interprétation, il convient de comparer, du point de vue spectroscopique, les rayonnements β émis par des électrodes de nature diverse, ayant subi la même activation; des expériences de spectroscopie β sont entreprises dans cette direction.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences, 34, avenue Carnot, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation entre le déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire et l'intensité des bandes d'absorption infrarouge.* Note (*) de M. **Pierre Jouve**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans des travaux antérieurs [(1), (2)] nous avons montré qu'il existe une relation complexe entre l'intensité A des bandes d'absorption infrarouge et le déplacement chimique δ en résonance magnétique nucléaire. Le paramètre $\sum A/\nu^2$ qui permet de tenir compte, d'une part, des fréquences et, d'autre part, du couplage entre vibrateurs, semble plus représentatif, en spectroscopie infrarouge, de la liaison X—H ou C—H. La relation entre $\sum A/\nu^2$ et δ semble plus simple et, pour X—H, linéaire.

La comparaison entre les mesures d'intensité infrarouge A d'un vibrateur C—H ou X—H et le déplacement chimique en R. M. N. du proton δ, nous a conduit précédemment [(1), (2)] à établir l'existence d'une relation entre A et δ. La courbe représentative de cette relation (notamment pour les hydracides, courbe 1_B), s'écarte beaucoup d'une droite : la relation entre A et δ semblait complexe.

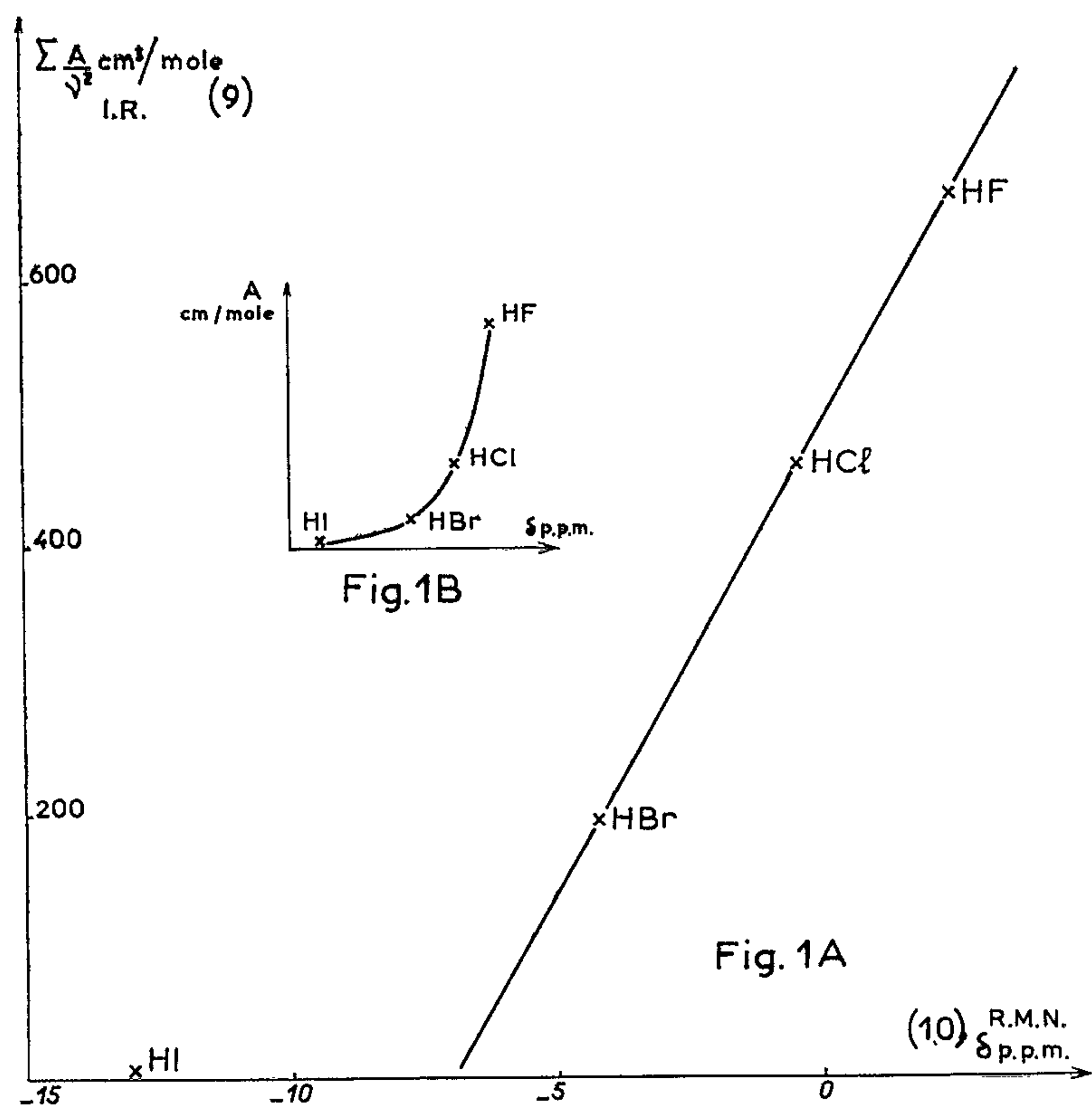
Or, B. Crawford (3) et A. D. Buckingham (4) ont montré théoriquement qu'en spectroscopie infrarouge $\sum A/\nu^2$ (quotient de l'intensité des bandes fondamentales par le carré de leur fréquence pour toutes les vibrations de même symétrie) était un invariant dans tout échange isotopique. Précisons qu'il faut introduire $\sum A/\nu^3$ pour les harmoniques 2ν et $\sum A/\nu^{n+1}$ pour les harmoniques $n\nu$.

Ceci nous a conduit à utiliser $\sum A/\nu^2$ qui représente mieux le vibrateur que l'intensité A seule.

— Dans le cas des hydracides, $\sum A/\nu^2$ se réduit à A/ν^2. La courbe de la figure 1_A montre que la relation reliant A/ν^2 et δ pour H—F, H—Cl, H—Br est linéaire. La position particulière de H—I est due à son déplacement chimique particulièrement faible; Pople (5) l'a relié à un effet très important d'anisotropie magnétique entraînant un fort déplacement du signal vers les champs forts. Nous observons un déplacement de 5.10^{-6} vers les champs élevés.

— Dans le cas des halogénures de méthyle CH_3X, $\sum A/\nu^2$ peut être étendu à toutes les vibrations de même symétrie. Nous obtenons une relation linéaire entre $\sum A/\nu^2$ et δ, en comparant les résultats des mesures d'intensité de Barrow et Mac Kean (7) et les mesures R. M. N. de Spiesecke et Schneider (8).

Nos mesures de R. M. N. ont été faites sur un appareil Varian A 60. Nous avons ensuite déterminé (appareil P. E. 125 : réseau 300 traits/mm) l'intensité infrarouge des bandes $\nu\equiv CH$ et $\nu C\equiv C$ de quelques acétyléniques à l'état gaz. Nous avons utilisé la méthode de Wilson et Wells ([8]) : mesure de l'intensité intégrée à diverses pressions partielles de gaz, et



extrapolation à pression nulle. Nous appliquons la relation de Crawford et Buckingham aux deux vibrateurs couplés :

$$\sum \frac{A}{\nu^2} = \frac{A_{CH}}{\nu\equiv CH} + \frac{A_{C\equiv C}}{\nu C\equiv C}.$$

	$\nu\equiv CH$ (cm^{-1}).	$A\equiv CH$ (cm/mole).	$\nu C\equiv C$ (cm^{-1}).	$A_{C\equiv C}$ (cm/mole).	$\sum \frac{A}{\nu^2}$ (cm^3/mole).	δ (10^{-6}).
$CH_3-C\equiv CH$	3 336	41.10^5	2 142	$4,1\ .10^5$	0,458	1,60
$CH_3-(CH_2)_2-C\equiv CH$	3 331	46 »	2 120	2,8 »	0,484	1,73
$(CH_3)_2C(Cl)-C\equiv CH$	3 330	67 »	2 116	0,15 »	0,607	2,01
$CH_2=C(CH_3)-C\equiv CH$	3 329	83 »	2 115	0,8 »	0,767	2,47
$CH_3-CO-C\equiv CH$	3 327	33 »	2 111	31,7 »	1,01	3,00

La figure 2 montre la courbe reliant $\sum A/\nu^2$ et δ; elle se rapproche d'une droite et, en particulier, le composé $CH_3-CO-C\equiv CH$ serait aberrant dans le système A, δ; le résultat devient au contraire parfaitement cohérent pour $\sum A/\nu^2$, δ.

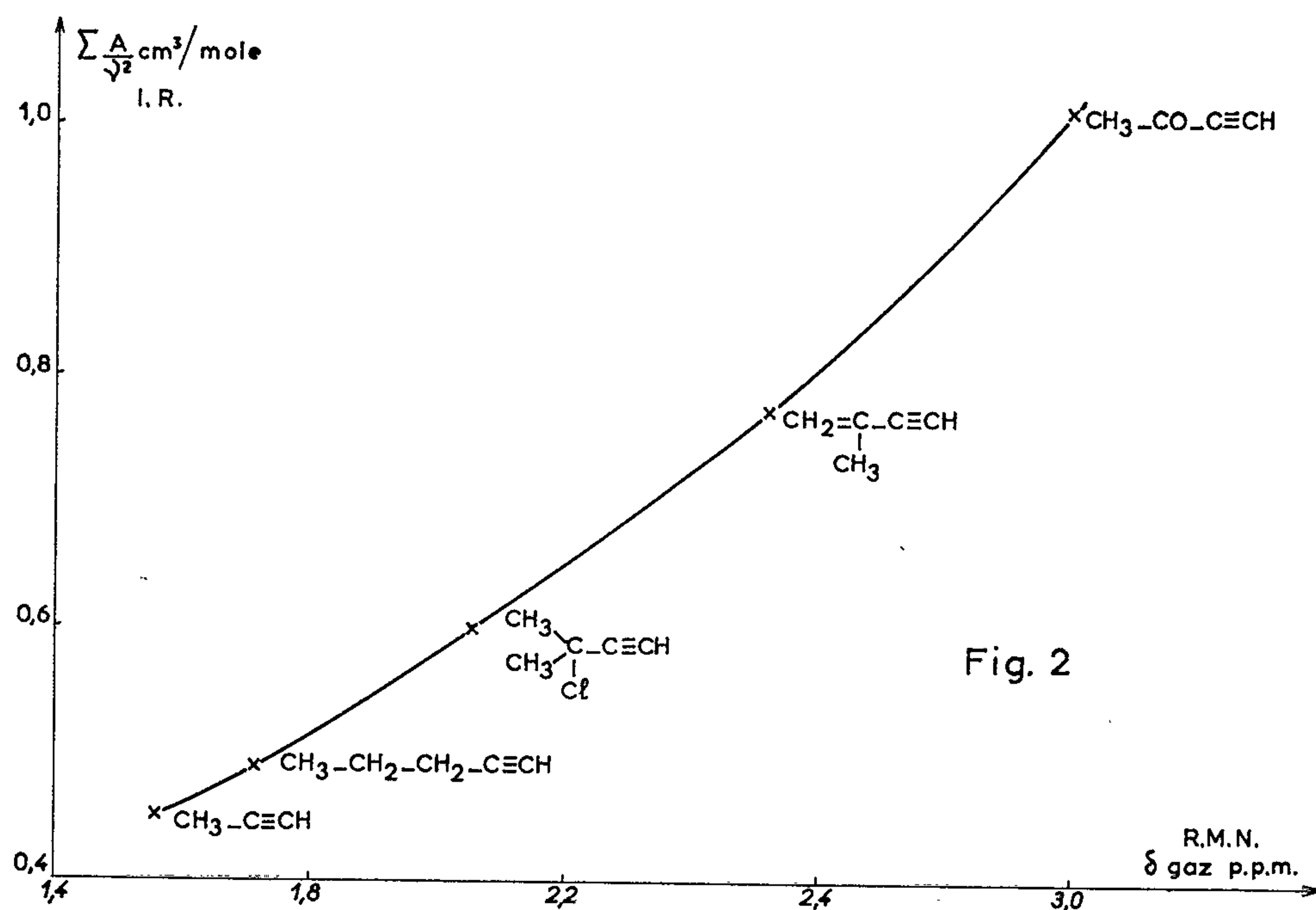


Fig. 2

La relation entre $\sum A/\nu^2$ et δ est beaucoup plus simple que celle que nous avions établie [(1), (2)] entre A et δ, parce qu'on tient compte de l'effet sur $\equiv C-H$ de la vibration voisine $-C\equiv C-$. Pour obtenir une meilleure approximation il faudrait également tenir compte de l'effet sur $\equiv C-H$ des vibrations de même symétrie, mais plus lointaines, par exemple la vibration C—C (malheureusement très faible) qui se trouve vers 950 cm^{-1} :

$$\sum \frac{A}{\nu^2} = \frac{A_{CH}}{\nu \equiv CH} + \frac{A_{C\equiv C}}{\nu\, C\equiv C} + \frac{A_{C-C}}{\nu\, C-C}.$$

A la limite, lorsque $\sum A/\nu^2$ sera étendu à toutes les vibrations de la molécule, de même symétrie que $\equiv CH$, on peut espérer obtenir une relation linéaire entre $\sum A/\nu^2$ et δ.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) P. Jouve, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5120.
(2) P. Jouve, M. Teulier et G. Levi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2545.

(3) B. Crawford, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 977.
(4) A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.*, A, 248, 1958, p. 169.
(5) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill, 1959, p. 180.
(6) I. B. Wilson et A. J. Wells, *J. Chem. Phys.*, 14, 1948, p. 578.
(7) G. M. Barrow et D. C. Mac Keans, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A, 213, 1952, p. 27.
(8) H. Spiesecke et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 722.
(9) S. S. Penner et D. Weber, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 649 et 654.
(10) W. G. Schneider, J. H. Bernstein et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 601.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés diélectriques de quelques thiols aliphatiques.* Note (*) de Mlle **Marie-Madeleine Rousselot**, présentée par M. Jean Lecomte.

La mesure de la permittivité complexe de 0,1 à 1000 kHz, de 80 à 295°K, de thiols aliphatiques à courte chaîne permet d'observer des transitions de phase et des bandes d'absorption diélectrique soit à l'état de liquide surfondu, soit à l'état solide. On donne les valeurs de l'énergie d'activation U et de log A correspondantes [$\nu_c = A \exp(-U/KT_c)$] : éthanethiol : U ~ 0,53 eV, log A ~ 32; isopropanethiol : U ~ 0,30 eV, log A ~ 16; *n*-butanethiol : U ~ 0,71 eV, log A ~ 35.

D'après A. Di Giacomo et C. P. Smyth (1), les thiols à longue chaîne (forme α) : $CH_3(CH_2)_{13}SH$ et $CH_3(CH_2)_{17}SH$ présentent un domaine de dispersion au-dessous de leur point de fusion; mais, à notre connaissance, les propriétés diélectriques des thiols aliphatiques à courte chaîne ne semblent pas avoir été étudiées. Leur similitude avec les alcools, pour lesquels l'absorption dipolaire est souvent attribuée à la liaison hydrogène (2), nous a incitée à étudier les propriétés diélectriques de l'éthanethiol, du *n*-propanethiol, de l'isopropanethiol et du butanethiol. L'analyse de ces produits par chromatographie (M. Bullot, Laboratoire de Chimie physique, Orsay), nous a donné les résultats suivants : éthanethiol, 97,87 %; propanethiol, 99,86 %; isopropanethiol, 97,93 %; butanethiol, 99,98 %. Cette étude, complétée par l'examen de l'absorption infrarouge de la bande ν_{OHH} à 3 540 cm^{-1} nous permet d'affirmer que la quantité d'alcool, qu'auraient pu éventuellement contenir ces thiols, est inférieure à 10^{-3}. Les mesures de permittivité complexe sont effectuées aux fréquences 10^2, 10^3, 10^4, 10^5 et 10^6 Hz (représentées respectivement sur les courbes par 2, 3, 4, 5, 6), entre 80 et 295°K, soit au refroidissement (vitesse variable selon les domaines de température), soit au réchauffement (vitesse inférieure à 1°/mn).

Les quatre thiols étudiés présentent un domaine de dispersion soit à l'état surfondu (C_2 et C_4), soit à l'état solide (C_3).

I. C_2H_5SH. — L'allure des courbes $\varepsilon''(T)$, $\varepsilon'(T)$, au réchauffement (*fig.* 1A et 1B) et au refroidissement, rappelle celle observée avec le malonate d'éthyle (3) : cristallisation au réchauffement (100-110°K), domaine de dispersion pour le *liquide surfondu* exclusivement. L'énergie d'activation U est de l'ordre de 0,53 eV et log A ~ 32 (C_2H_5OH : U ~ 0,25 eV, log A ~ 16).

II. *n*-C_4H_9SH. — On observe des phénomènes analogues pour le *n*-butanethiol : bande d'absorption du liquide *surfondu* et cristallisation au réchauffement entre 120-130°K (*fig.* 2 A et 2 B). Le produit cristallisé présente également une bande d'absorption, mais d'intensité beaucoup plus faible (*fig.* 3 A et 3 B). Malgré le léger déplacement (3° environ)

de la température de ε''_{max}, l'énergie d'activation est dans les deux cas voisine de 0,71 eV et log A $\sim$ 35. Il peut s'agir de traces de composé surfondu restant dans le solide.

On notera que, pour le liquide surfondu, l'intensité de ε''_{max} décroît de C_2 en C_4; c'est ce qui avait déjà été signalé pour les alcools ([2]) et les composés organophosphorés ([4]).

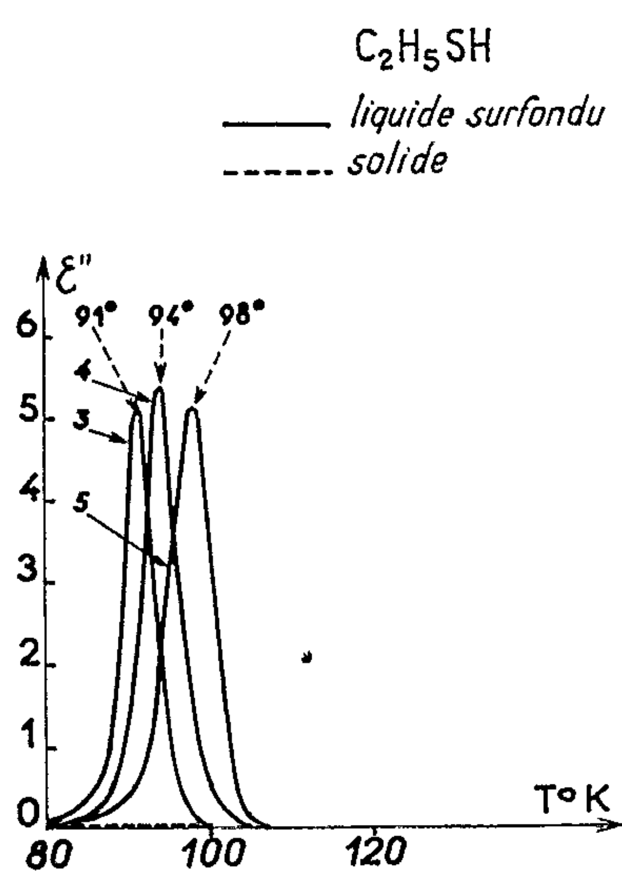


Fig. 1 A.

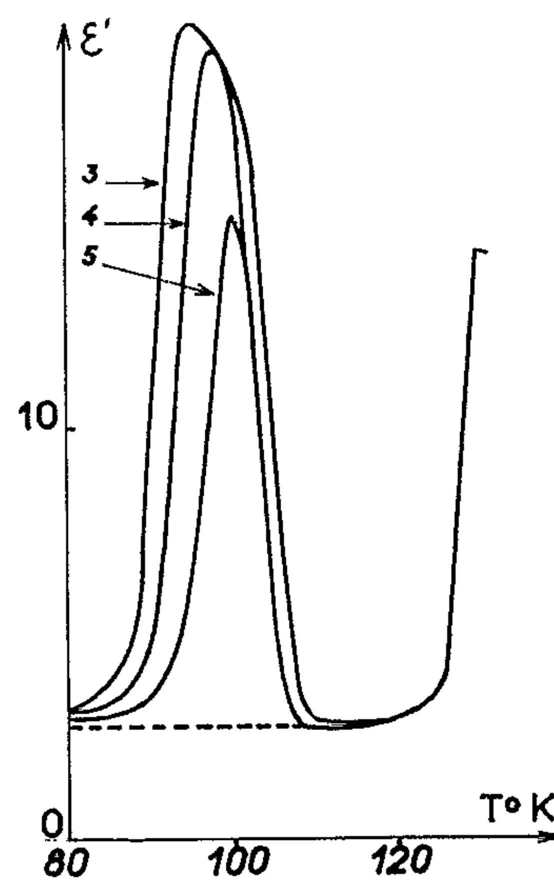


Fig. 1 B.

III. $(CH_3)_2CHSH$. — La cristallisation ayant lieu au refroidissement vers 120-125°K, on observe un domaine de dispersion à l'état *solide*, caractérisé par une énergie d'activation U de l'ordre de 0,30 eV et log A $\sim$ 16. La transition de phase à 112°K, signalée dans l'étude de propriétés thermodynamiques ([5]), n'apparaît pas dans nos courbes ε' (T), probablement à cause de la trop faible énergie de transition mise en jeu (5.10^{-4} eV).

IV. $CH_3(CH_2)_2SH$. — *a. Transitions de phase.* — Comme le montre la figure 4 B, le refroidissement (*ab*) du produit, à partir de 295°K, fait apparaître, vers 130°K, la cristallisation de la phase I (*bc*). Lors du réchauffement (*ef*) à partir de 80°K, on observe, entre 120-130°K (*fg*) une transition de phase de I en II, suivie de la transformation de II en I entre 145-155°K (*hi*) avant la fusion (*jk*). Les deux domaines stables seraient respectivement : *Phase II* ou phase basse température, pour une température inférieure à 150°K, confirmée par un refroidissement du solide S_{II} à partir de 135°K (*lgm*). *Phase I* ou phase haute température, pour une température supérieure à 150°K, se maintenant facilement dans un état métastable, comme le montrent les refroidissements du liquide à partir de 295°K (*bcd*) et du solide S_I à partir de 155°K (*ncd*).

L'étude des propriétés thermodynamiques ([6]) avait déjà permis de signaler cette transition et de calculer son énergie : 0,0427 eV.

b. Absorption diélectrique. — Les mesures de ε″ en fonction de la température permettent de conclure que la phase I présente un phénomène d'absorption à basse température (*fig.* 4 A) alors que la phase II n'en présente pas dans le domaine examiné.

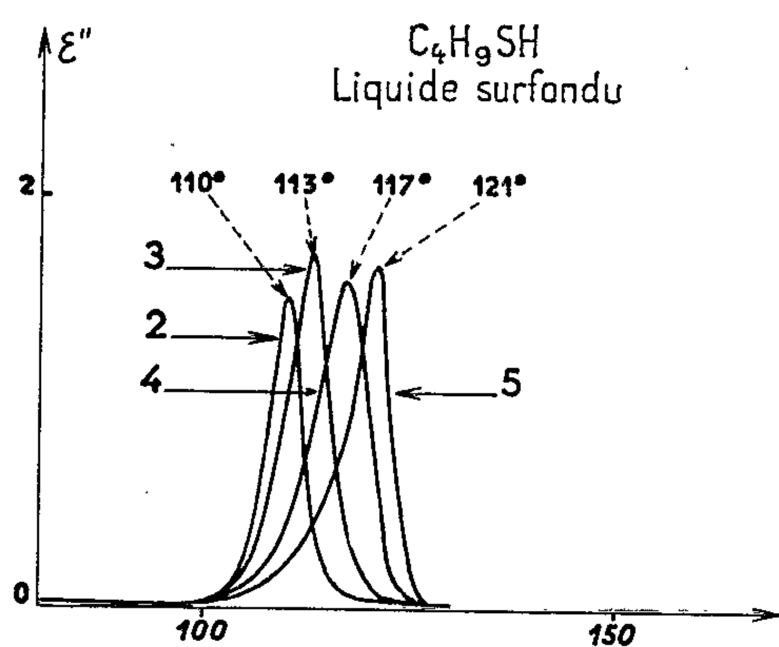


Fig. 2 A.

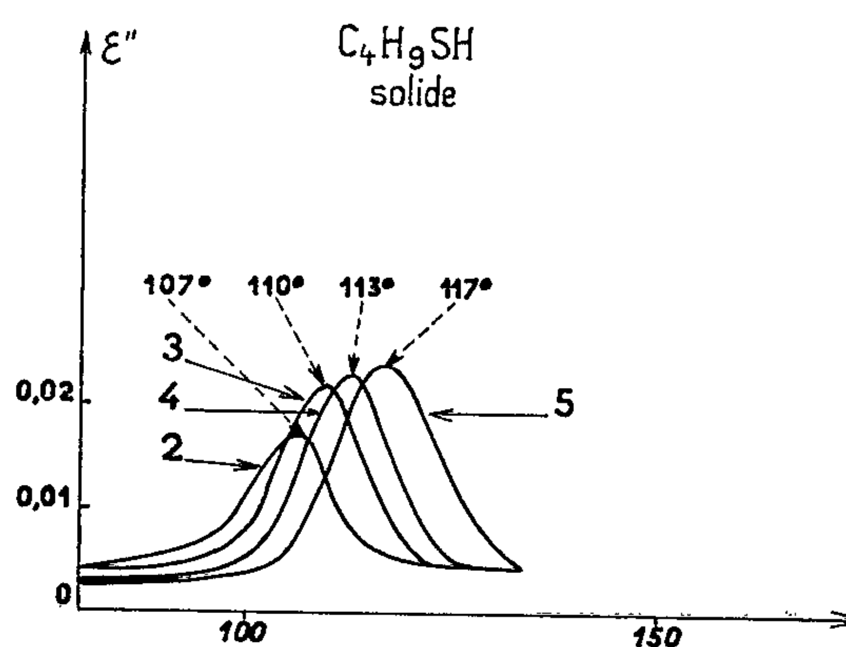


Fig. 3 A.

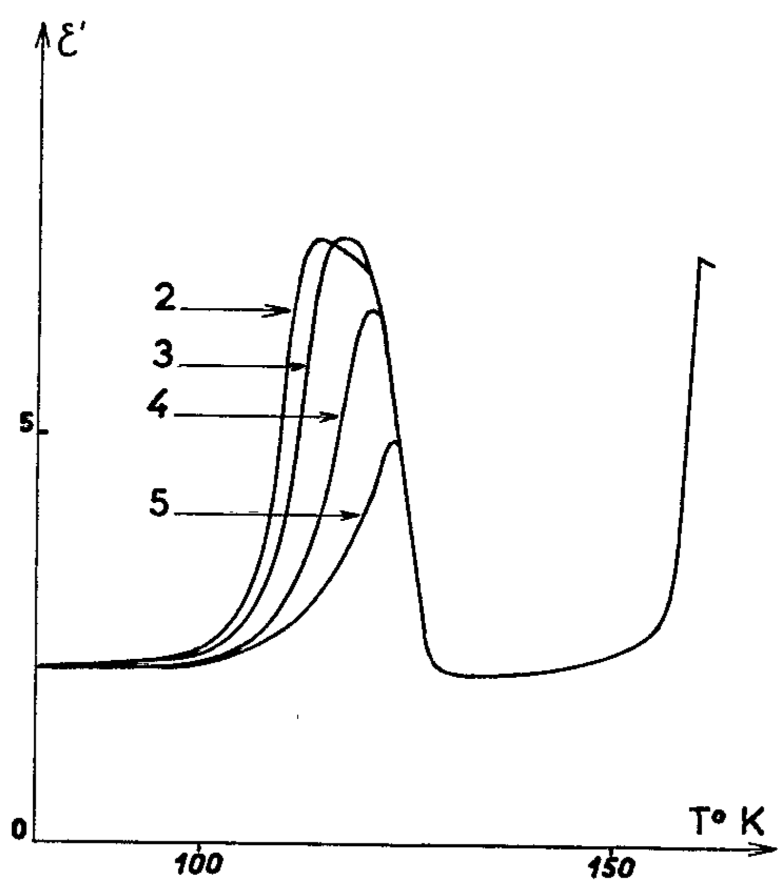


Fig. 2 B.

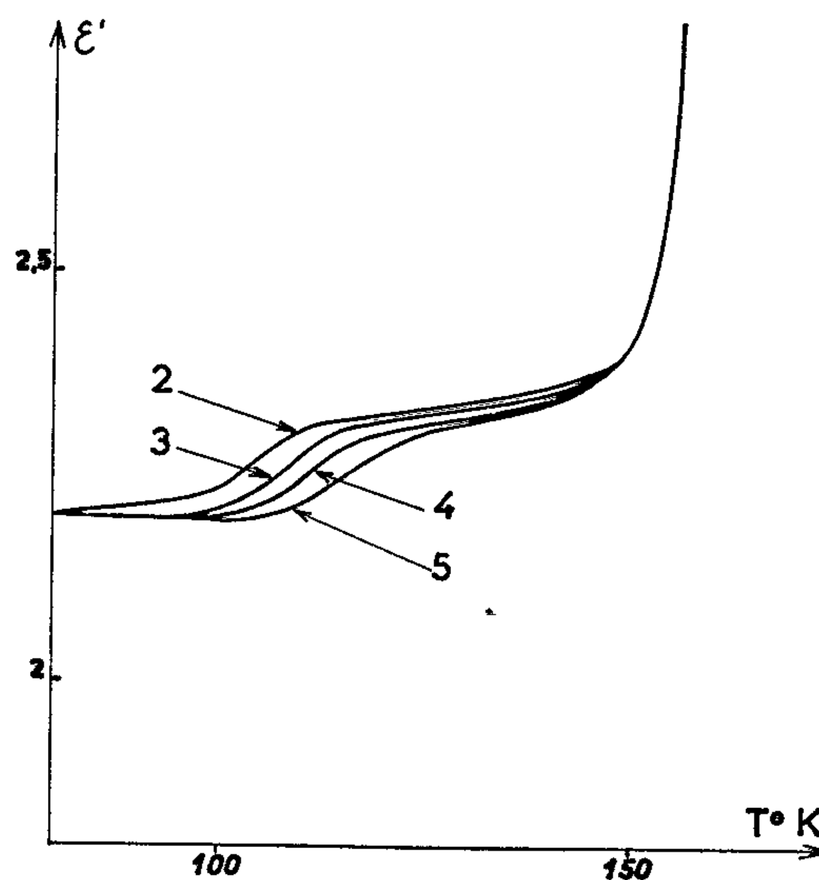


Fig. 3 B.

S'il nous a paru intéressant de signaler ces nouveaux résultats sur les divers types de *changements de phase et surtout l'absorption diélectrique de ces thiols à courte chaîne*, c'est en vue de rechercher, en utilisant d'autres techniques, une interprétation des bandes signalées. On peut formuler diverses hypothèses :

1. *Présence d'impuretés du type* ROH. — Les analyses par chromatographie, l'examen de la bande $\nu_{\text{OH lié}}$ à 3 540 cm⁻¹, la valeur élevée de $\varepsilon''_{\text{max}}$, permettent de penser que l'absorption observée appartient en propre au thiol, et n'est donc pas due à ROH. Cette hypothèse semble confirmée par la comparaison des domaines de dispersion entre les thiols et les alcools

[$T_{c\,SH} < T_{c\,OH}$, alors que l'introduction d'alcools comme impureté déplace généralement vers les hautes températures (7)].

2. *Rotation de groupements de la molécule.* — On aurait alors, dans le cas du propanethiol, une phase rotationnelle (phase I), et une phase non rotationnelle (phase II), comme pour le tétradécane et l'octadécanethiol.

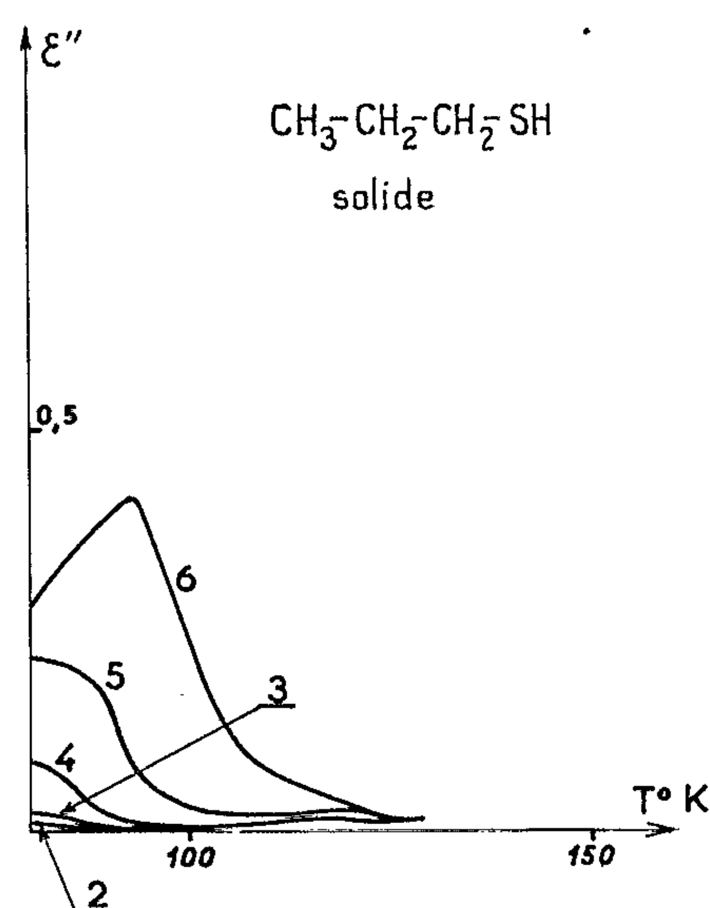


Fig. 4 A.

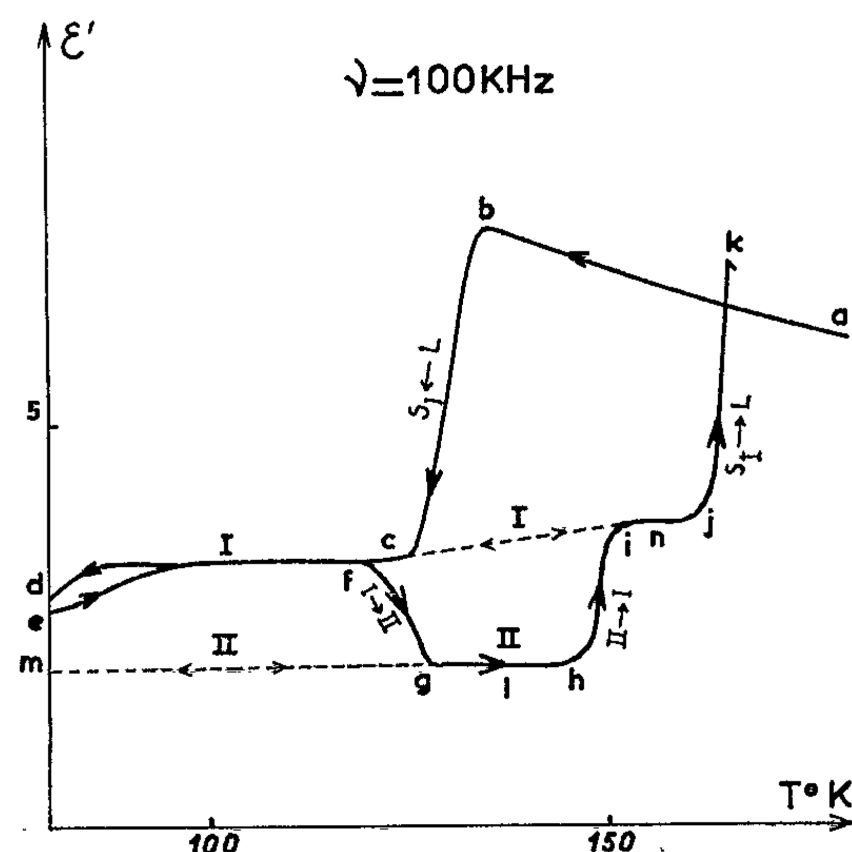


Fig. 4 B.

3. *Existence de liaisons hydrogène.* — Les études antérieures en infrarouge et R. M. N. par différents auteurs [(8), (9)], nos mesures en R. M. N. (en cours) sur les liaisons intermoléculaires des solutions et des gaz permettent de montrer l'existence de faibles liaisons hydrogène dans ces thiols, mais il reste à préciser si l'intensité de l'absorption croît avec la force de ces liaisons.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) A. di Giacomo et C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2032.
(2) K. Kamiyoschi et T. Fujimura, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 311.
(3) Mme M. Freymann, R. Freymann et Mme Jaffrain, *Colloque Ampère*, Eindhoven, 1962, p. 327.
(4) Mme M. Freymann et G. Mavel, *J. Phys.*, 24, 1963, p. 319.
(5) J. P. Mc Cullough, H. L. Finke, D. W. Scott, M. E. Gross, J. F. Messerly, R. E. Pennington et G. Waddington, *J. Amer. Chem. Sic.*, 76, 1954, p. 1796.
(6) R. F. Pennington, D. W. Scott, H. L. Finke, J. P. Mc Cullough, J. F. Messerly, J. A. Hossenlopp et G. Waddington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3266.
(7) M. Jaffrain et A. Barret, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5542.
(8) M. O. Bulanin, G. S. Denisov et R. A. Puskina, *Opt. i Spek*, 6, 1959, p. 754.
(9) S. H. Marcus et S. I. Miller, *J. Phys. Chem.*, U. S. A., 68, 1964, p. 331.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la rotation d'une électrode à disque sur le nivellement des dépôts électrolytiques de nickel.* Note (*) de

MM. **Israël Epelboin**, **Michel Froment** et **Robert Wiart**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs évaluent le nivellement microscopique de dépôts électrolytiques de nickel obtenus sur la surface plane d'une électrode à disque tournant. En présence de butyne-2 diol-1.4, ils montrent que le nivellement est déterminé par la diffusion convective des molécules organiques et leur adsorption sur la surface cathodique.

On suppose souvent que la diffusion des molécules d'adjuvants organiques vers la surface cathodique joue un rôle important dans le mécanisme du nivellement des dépôts électrolytiques. Il n'est donc pas étonnant de trouver dans la littérature des études relatives au nivellement de dépôts électrolytiques obtenus sur un disque tournant, car en régime laminaire, le flux limite de diffusion est proportionnel à la racine carrée de la vitesse angulaire du disque ([1]). Le nivellement est en général défini grâce à l'utilisation d'une surface cathodique ayant un profil en dents de scie et par la mesure de l'épaisseur du dépôt sur les sommets et dans les creux des sillons. Dans le cas des dépôts électrolytiques de nickel obtenus à partir d'une solution de type Watts, contenant des substances organiques, il semble que la rotation du disque conduise à un meilleur nivellement. C'est ce qu'ont observé à une seule vitesse angulaire, E. Raub et H. Stalzer après addition de butyne-2 diol-1.4 ([2]). D'autres chercheurs ont trouvé un maximum de nivellement en fonction de la vitesse angulaire en utilisant la coumarine comme adjuvant ([3]).

L'utilisation d'une surface cathodique ayant un profil en dents de scie n'est pas la méthode la mieux adaptée à l'étude du nivellement sur une électrode tournante : les aspérités de la surface peuvent provoquer l'apparition de turbulences à des vitesses angulaires mal définies et relativement faibles ([1]). Grâce à un dispositif d'interférométrie différentielle ([4]), nous pouvons utiliser une surface cathodique plane et mesurer avec une précision de l'ordre de 10 % la valeur moyenne de l'amplitude maximale du microrelief e_m. On définit ainsi le nivellement $N = 1000/e_m$ (Å) caractérisant un dépôt.

Nous nous limitons dans cette Note à l'étude du nivellement de dépôts de nickel obtenus dans une solution de type Watts en présence d'un alcool acétylénique, le butyne-2 diol-1.4. Chaque dépôt, d'une épaisseur moyenne de 10 microns, est effectué sur la section droite d'un cylindre de cuivre de 6 mm de diamètre et à la densité de courant de 3 A/dm^2.

Dans le domaine de concentrations en butyne-2 diol-1.4 étudiées ($0{,}04 < C < 21{,}4$ mmol/l) nous avons trouvé que la rotation de l'électrode

améliore le nivellement et correspond à une augmentation de la concentration de l'adjuvant. A titre d'exemple, la figure 1 montre l'évolution de N en fonction de la concentration C en butyne-2 diol-1.4, pour deux disques disposés rigoureusement de la même manière dans l'électrolyte, l'un immobile (courbe 1), l'autre tournant à 1800 t/mn (courbe 2). Quand l'électrode tourne, on constate qu'une valeur donnée du nivellement est obtenue à une concentration en butyne-2 diol-1.4 de 20 à 50 fois plus petite que lorsqu'elle est immobile. D'autre part, si l'électrode tourne

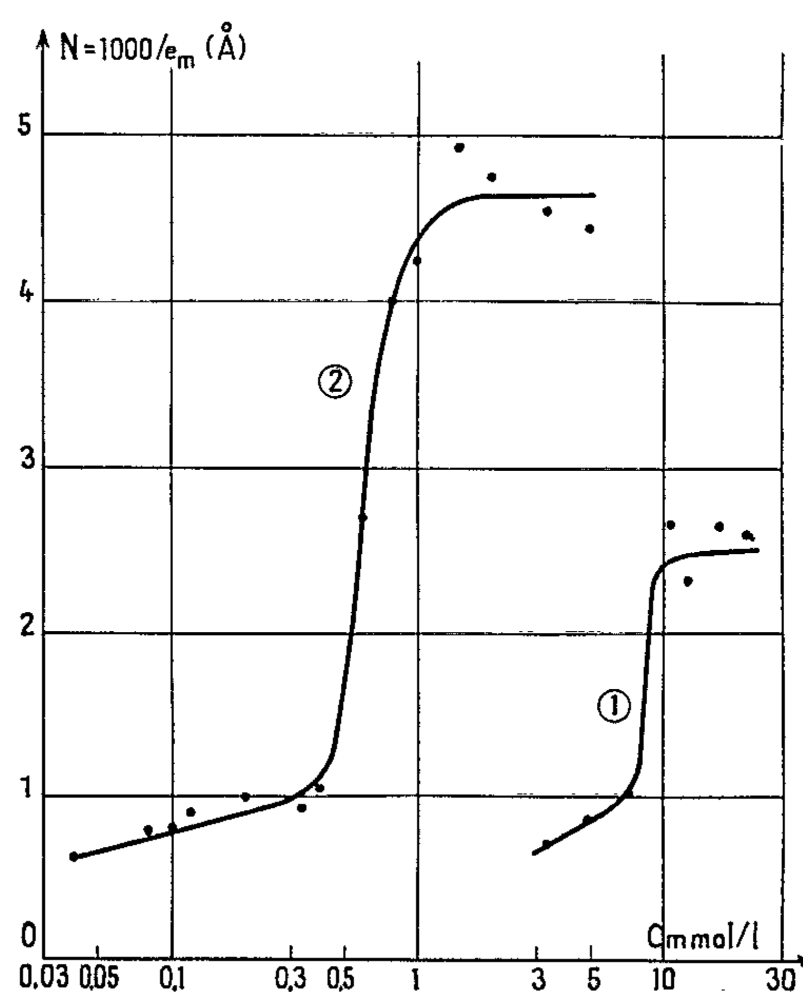


Fig. 1. — Variation du nivellement N en fonction de la concentration C en butyne-2 diol-1.4.
Courbe 1 : électrode immobile.
» 2 : électrode tournant à 1800 t/mn.

à 1800 t/mn la valeur limite de N atteinte pour une concentration voisine de 2 mmol/l est bien supérieure à celle obtenue sur la cathode au repos pour une concentration d'environ 10 mmol/l.

Ces résultats prouvent que le phénomène de nivellement est influencé par la diffusion convective des molécules organiques vers la cathode, car la rotation de l'électrode ne modifie que le transport des molécules organiques. En effet, par des examens de répliques au microscope électronique, nous avons observé qu'en absence d'adjuvant et à condition de préparer la solution de Watts avec des produits très purs, la topographie des dépôts se maintient semblable à elle-même au moins jusqu'à 30 000 t/mn. Lorsqu'on ajoute du butyne-2 diol-1.4 à la solution de Watts, le faciès des dépôts n'est pas altéré par la rotation : seules les dimensions des irrégularités superficielles diminuent à mesure que la vitesse angulaire du disque augmente. L'évolution de la topographie est alors semblable à

celle observée sur une électrode immobile lorsqu'on augmente la concentration en butyne-2 diol-1.4 dans la solution.

Le nivellement à l'échelle microscopique peut s'expliquer par l'adsorption des molécules organiques sur des sites non préférentiels et suivant une répartition statistique. La rotation du disque provoque une augmentation du flux de diffusion des molécules vers la surface cathodique; la concentration moyenne C_0 de l'adjuvant adsorbé sur la cathode doit donc croître et entraîner une amélioration du nivellement ([5]). Aussi avons-nous étudié plus particulièrement l'influence de la vitesse angulaire du disque sur le nivellement N et ceci à différentes concentrations en butyne-2 diol-1.4. La figure 2 montre que pour toutes les concentrations C étudiées le nivel-

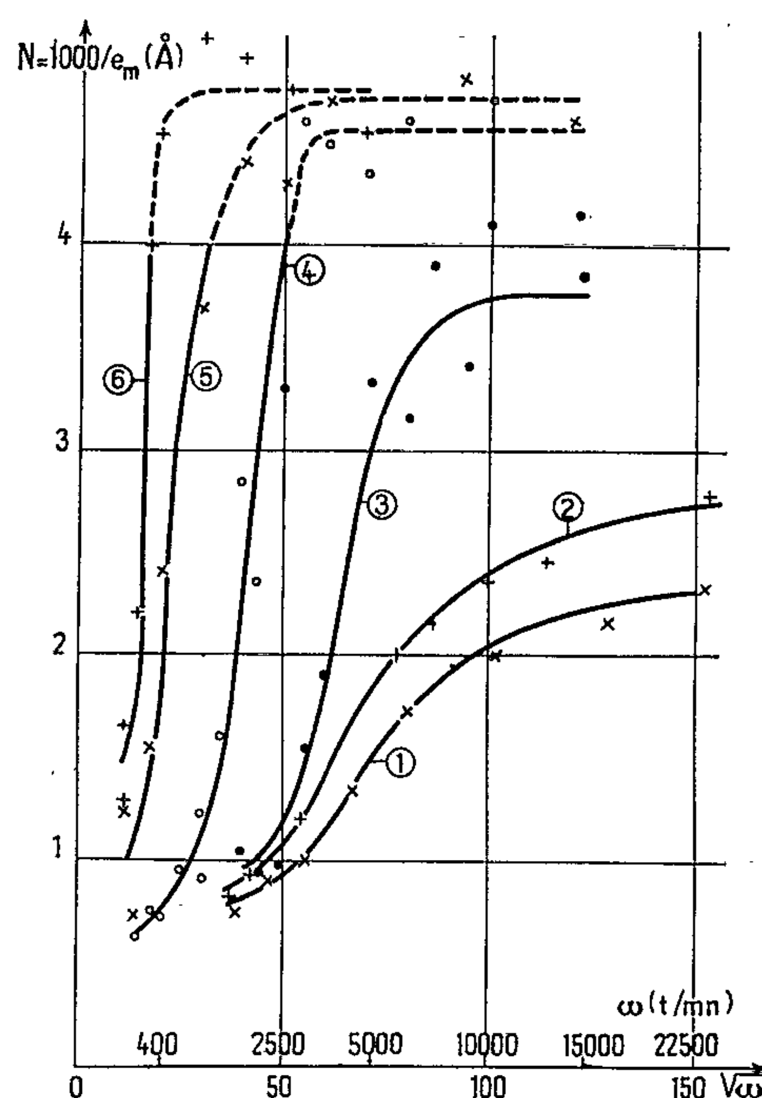


Fig. 2. — Variation du nivellement N en fonction de la vitesse de rotation ω de l'électrode pour différentes concentrations C en butyne-2 diol-1.4.

Courbe 1 C = 0,1 mmol/l; Courbe 2 C = 0,2 mmol/l; Courbe 3 C = 0,4 mmol/l;
Courbe 4 C = 0,6 mmol/l; Courbe 5 C = 1,2 mmol/l; Courbe 6 C = 2,0 mmol/l.

lement augmente d'abord avec la vitesse angulaire, puis atteint une valeur limite à une vitesse d'autant plus faible que la concentration est plus grande. Tant que la concentration reste inférieure à 0,4 mmol/l, cette valeur limite augmente avec C. Aux concentrations supérieures, il semble qu'elle devienne indépendante de C; il faut cependant remarquer que les valeurs du nivellement N supérieures à 4 sont entachées d'une erreur qui peut dépasser 10 %. D'autre part, pour quelques vitesses de rotation correspondant à la partie ascendante des courbes, l'aspect du dépôt n'est pas

uniforme et nous n'avons pu déterminer N que dans certaines zones de la surface cathodique.

Il résulte de la figure 2 que la teneur moyenne C_0 en butyne-2 diol-1.4 adsorbé augmente rapidement, surtout aux faibles vitesses angulaires. En conséquence, la surface active où la décharge des ions nickel a lieu se réduit et le courant d'électrolyse mesuré à potentiel cathodique constant doit diminuer quand la vitesse angulaire du disque croît. Nous avons constaté cette variation du courant dans différentes conditions expérimentales; en particulier, entre 100 et 1900 t/mn, le courant diminue proportionnellement à $\omega^{1/2}$ pour des concentrations variant entre 1,5 et 5 mmol/l et des potentiels cathodiques compris entre —0,9 et —1 V/E.C.S. Cette variation du courant est bien provoquée par l'adsorption de l'adjuvant organique, car pour une solution de Watts le courant ne dépend pas de la vitesse de rotation du disque [(3), (6)] ou augmente légèrement jusqu'à une vitesse de 700 t/mn.

La diffusion des molécules de butyne-2 diol-1.4 et leur adsorption contribuent donc simultanément au nivellement des dépôts électrolytiques de nickel.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) V. G. Levich, *Physico-Chemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New-York, 1962.

(2) E. Raub et H. Stalzer, *Metalloberfläche*, 17, n° 5, 1963, p. 134.

(3) S. S. Kruglikov, N. T. Kudriavtsev, G. F. Vorobiova et A. Ya Antonov, Communication à la 14e *Réunion du C.I.T.C.E.*, Moscou, 1963. *Électrochimica Acta*, 10, 1965, p. 253.

(4) M. Froment et R. Wiart, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 481.

(5) I. Epelboin, M. Froment et R. Wiart, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1021.

(6) G. T. Rogers et K. J. Taylor, *Electrochimica Acta*, 8, 1963, p. 887.

(*Laboratoire de Physique des Liquides et d'Électrochimie, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude du mécanisme de l'oxydation électrochimique de la* N, N-*diméthylaniline dans l'acide acétique anhydre.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois**, **Pierre-Camille Lacaze** et Mme **Antoinette Aranda**, présentée par M. Henri Moureu.

On démontre par une étude électrocinétique que la première étape du mécanisme de l'oxydation de la N, N-diméthylaniline (DMA), à une électrode de platine, est du type radicalaire et conduit à un produit instable (I).

L'évolution, au sein de la solution et à l'électrode, du composé (I) en un produit intermédiaire (II), identifié à un dérivé d'oxydation de la tétraméthylbenzidine (TMB), est suivie en fonction du temps. Le schéma réactionnel proposé permet de rendre compte de l'ensemble des réactions observées.

L'oxydation chimique des amines aromatiques est un phénomène complexe. On peut cependant en simplifier l'étude grâce à l'emploi de méthodes électrochimiques, qui permettent un contrôle rigoureux de la réaction au moyen du choix du potentiel de l'électrode et qui ne nécessitent pas, contrairement à la méthode chimique, l'introduction supplémentaire d'agents oxydants.

Deux méthodes complémentaires nous ont permis de suivre différents stades d'évolution du milieu réactionnel. La première, purement électrochimique, est relative à l'oxydation du produit initial au niveau de l'électrode; la deuxième, spectrophotométrique, permet de suivre la transformation chimique, au sein de la solution, des produits d'oxydation obtenus après électrolyse à potentiel contrôlé.

1. *Étude électrochimique de la réaction initiale d'oxydation à l'électrode.* — Dans tout ce qui suit les courbes voltammétriques de la DMA sont obtenues à l'aide du montage classique à trois électrodes : une électrode tournante de platine (1000 t/mn), une électrode de référence Ag/AgCl en milieu acétique, et comme électrode auxiliaire, une grille de platine irridié de grande surface.

A partir des courbes $I = f(E)$ (*fig.* 1), enregistrées pour différentes concentrations d'amine, en présence de $NaClO_4$ saturé à 20°C, certaines transformations mathématiques simples permettent de calculer l'ordre réactionnel, par rapport à la DMA, de l'étape déterminante à l'électrode (*fig.* 3) ainsi que le rapport $\alpha n/\nu$ (*fig.* 2) où α est le coefficient de transfert, n le nombre d'électrons et ν le nombre stœchiométrique défini selon la théorie d'Horiuti (1) $[\alpha n/\nu = 0{,}89 \pm 0{,}03$ et $(\partial \log i/\partial \log C)_E = 2]$.

Parmi les nombreux mécanismes envisagés nous ne discuterons ici que celui qui paraît rendre compte au mieux des résultats précédents. En désignant par S_r le produit initial, par S_i le produit intermédiaire et par S_0 le produit d'oxydation final, noté (I), la réaction globale

s'écrit $2S_r \rightarrow S_0 + 2e$. Elle se décompose en une étape bimoléculaire lente, de transfert de charge (*a*) suivie par une réaction chimique rapide (*b*) :



(*a*) $S_r + S_r \rightarrow 2S_t + 2e$



(*b*) $2S_t \rightarrow S_0$

Ce schéma réactionnel correspond au cas où $\nu = 1$, $n = 2$ et où l'ordre réactionnel par rapport au produit initial est égal à 2. Ces données sont compatibles avec le schéma suivant : 2 molécules de DMA, associées ou non, sont oxydées en deux ions radicalaires aux formes limites méso-

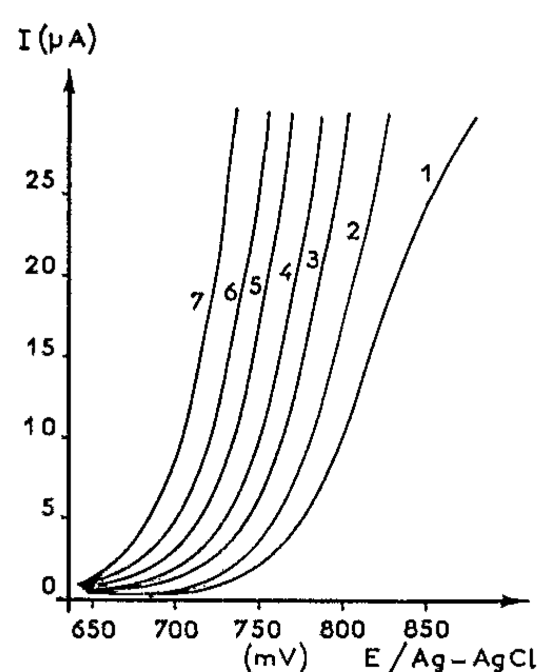


Fig. 1.

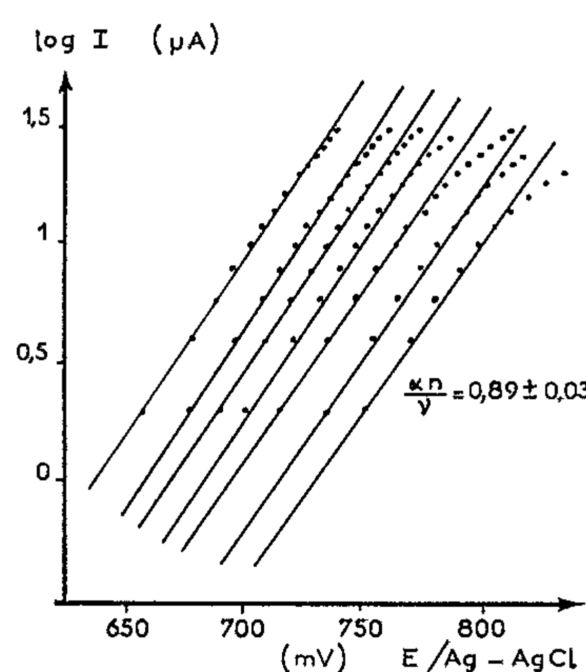


Fig. 2.

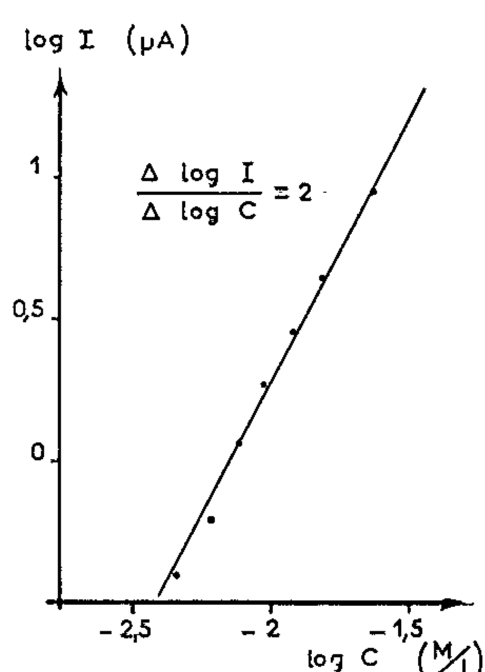
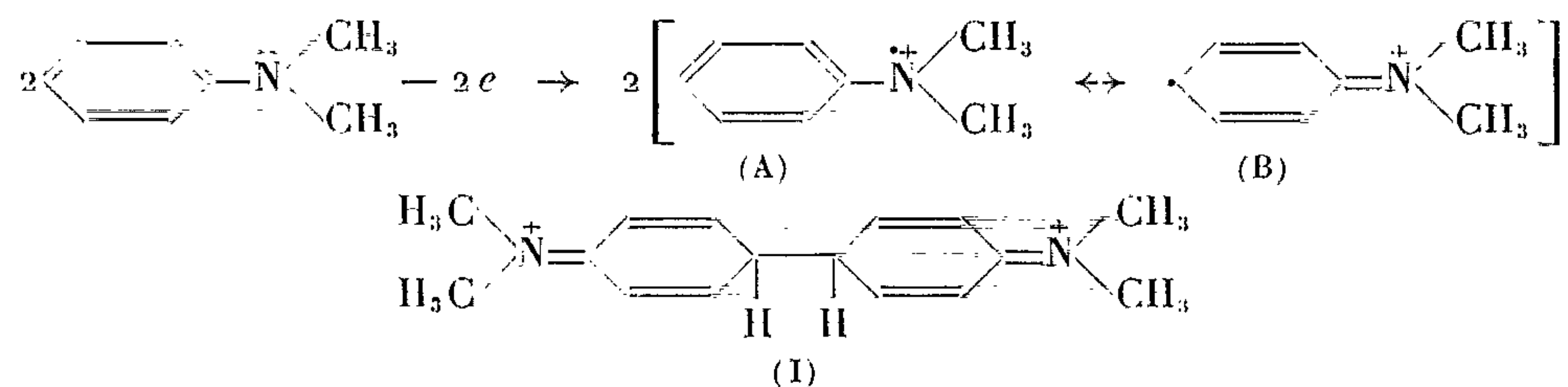


Fig. 3.

mères (A) et (B), deux ions radicalaires sous la forme (B) donnent par condensation le produit (I) :

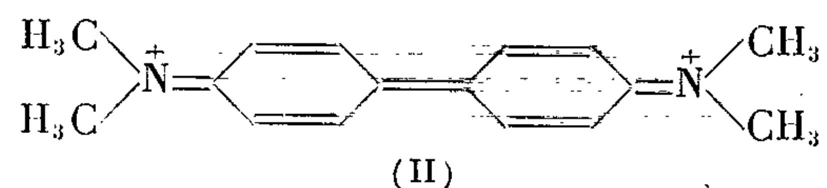


Soulignons que ce mécanisme diffère du mécanisme ionique retenu par Adams et ses collaborateurs [(2) à (5)] en milieu aqueux, pour lequel l'ordre réactionnel est égal à 1.

2. *Étude spectrophotométrique des produits d'oxydation au sein de la solution.* — L'évolution des produits d'oxydation obtenus par électrolyse à potentiel contrôlé de solutions de DMA (E = 800 mV/Ag/AgCl), a été suivie par spectrophotométrie, et comparée aux produits d'électrolyse de solutions de TMB.

	Avant électrolyse		Après électrolyse.		
	Ultraviolet (mμ).	Visible (mμ).	Ultraviolet (mμ).	Visible (mμ).	
DMA..........	263,5-259 257-253-247	-	250	469 jaune	750 vert
TMB..........	250	-	250	469	-

Les résultats du tableau et la mise en évidence par voie électrocinétique du passage par le produit (I), confirment l'existence d'autres étapes consécutives. En effet, l'électrolyse de solutions de DMA ou de TMB conduit à une même forme intermédiaire (II), caractérisée par un pic d'absorption à 469 mμ, identifiée à la forme oxydée de la TMB, et de formule probable :



(II)

Pour expliquer la formation du composé (II), à partir de l'électrolyse de DMA, une hypothèse simple peut être faite : (I), instable en solution, se transformerait rapidement par perte de 2 H^+ en TMB; celle-ci plus facilement oxydable que la DMA s'oxyde à son tour en (II).

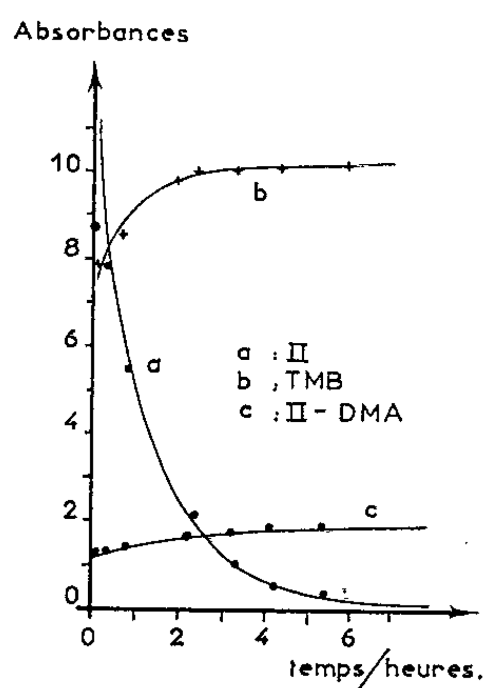


Fig. 4.

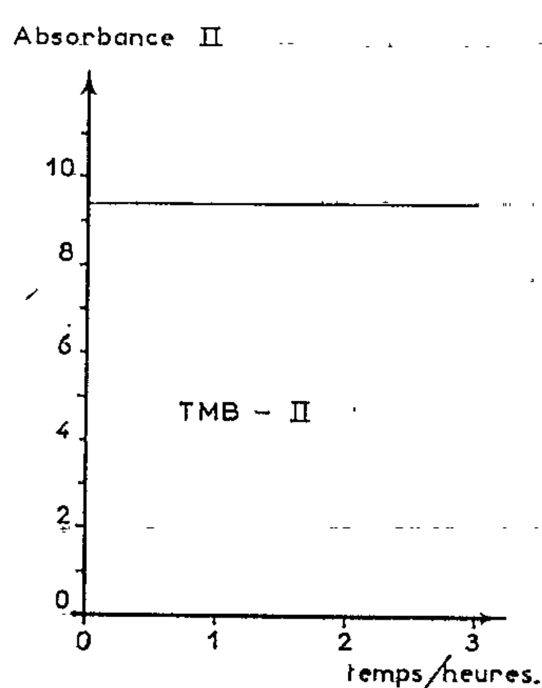


Fig. 5.

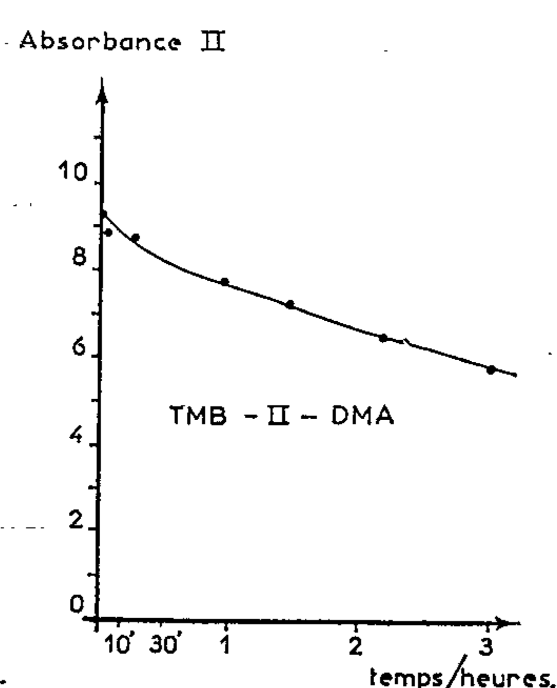


Fig. 6.

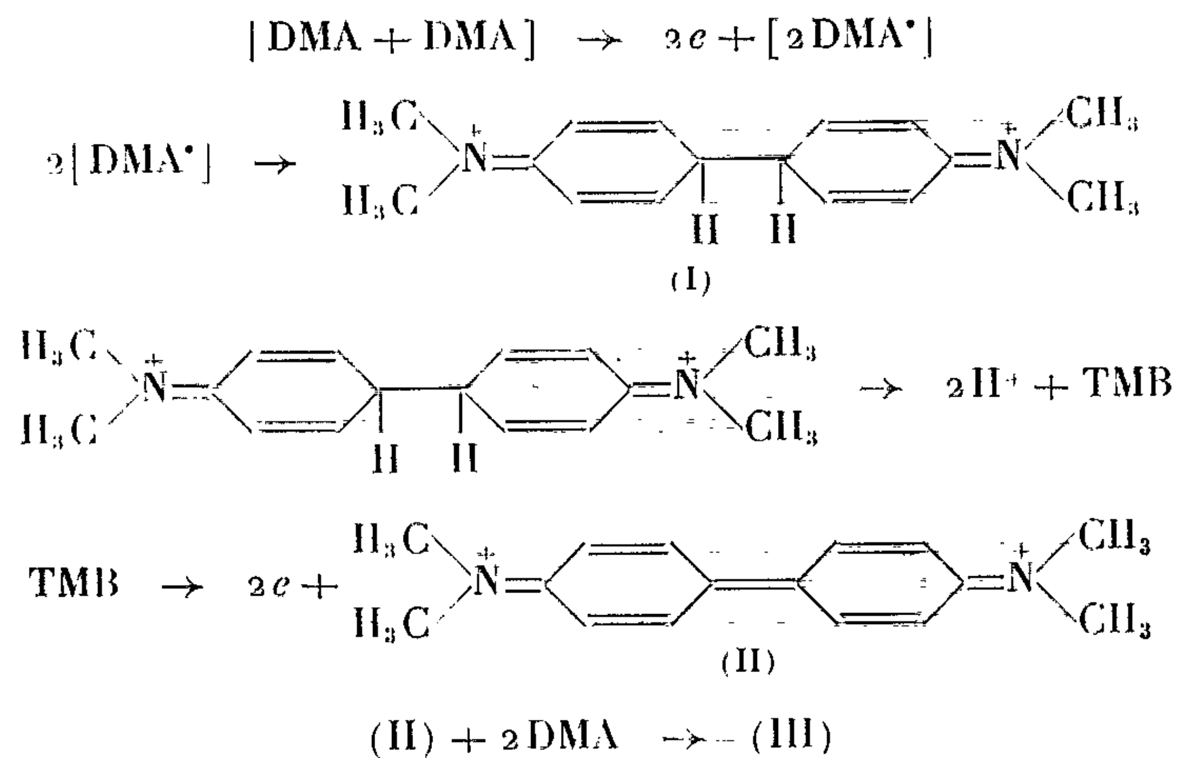
Par la suite, un autre produit (III), caractérisé par un pic d'absorption à 750 mμ, apparaît très lentement et tend à colorer la solution en vert.

L'ensemble de ces hypothèses est en accord avec les données expérimentales résumées dans le tableau et les figures 4, 5 et 6.

Sur la figure 4, correspondant à une solution de DMA électrolysée, la courbe (*a*) représente la disparition rapide du composé (II) en fonction du temps, les courbes (*b*) et (*c*) l'augmentation des concentrations en TMB et en produit condensé (III) (750 mμ).

Les figures 5 et 6 sont relatives à une même solution de TMB électrolysée (mélange « TMB-II »). Dans l'expérience 6 où une certaine quantité de DMA a été ajoutée au mélange, on observe la disparition progressive du composé (II) et l'apparition du produit (III), alors que le mélange « TMB-II » n'évolue pas au cours du temps (*fig.* 5). Cette expérience permet de postuler que le produit (III) est probablement dû à une condensation entre la DMA et le composé (II). Nous supposons pour le moment qu'il résulte d'une liaison assez faible, au niveau de chaque azote positif, entre 2 molécules de DMA et 1 molécule du produit (II).

Schématiquement le mécanisme général d'oxydation de la N, N-diméthylaniline dans l'acide acétique peut dès lors s'écrire :



Bien que l'évolution de ces réactions soit différente dans l'acide acétique et dans l'eau, nous avons constaté que les produits d'oxydation finaux sont identiques.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) Horiuti, *J. Res. Inst. Catalysis Hokkaïdo*, 1, 1948, p. 8.

(2) T. Mizoguchi et R. N. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2058.

(3) Z. Galus et R. N. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2061.

(4) Z. Galus, R. M. White, R. S. Rowland et R. N. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2065.

(5) Z. Galus, H. Y. Lee et R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.*, 5, 1963, p. 17.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique physique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une représentation « ohmique » de la jonction liquide.* Note (*) de M. **Jean Guastalla**, transmise par M. Max Mousseron.

On décompose mentalement la jonction liquide d'une pile en plusieurs jonctions partielles où n'interviennent que les ions d'un type (les autres ions étant supposés bloqués), et l'on calcule la f. é. m. globale de la pile en connectant les « piles partielles » en parallèle.

En vue de simplifier le traitement de certains problèmes d'Électrochimie, il peut être intéressant de décomposer mentalement la jonction liquide d'une pile dont on se propose l'étude en un certain nombre de *jonctions partielles* — deux ou davantage —, chacune de ces jonctions partielles ne contenant qu'un type donné d'ions susceptibles de se déplacer (les ions d'autres types étant supposés *bloqués*). Soit R_1, R_2, ... les résistances de ces jonctions partielles, chaque ion mobile étant supposé posséder la même mobilité que dans le système complet. On évalue les f. é. m. E_1, E_2, ... de chacune des *piles partielles* ne disposant que d'un type d'ions mobiles pour leur jonction. Puis, pour calculer la f. é. m. E de la source complète étudiée, on imagine toutes les piles partielles connectées « en parallèle », affectées de leurs f. é. m. E_1, E_2, ... et de leurs résistances de jonction R_1, R_2, ..., et l'on applique la loi d'Ohm généralisée :

$$E = \frac{\sum \frac{E_i}{R_i}}{\sum \frac{1}{R_i}},$$

ou, en fonction des *conductances*, C_1, C_2, ... :

$$E = \frac{\sum E_i C_i}{\sum C_i}.$$

Nous illustrerons cette façon de présenter les choses par deux exemples très simples :

Premier exemple : pile de concentration. — On constitue une pile de concentration en plongeant, par exemple, deux électrodes à hydrogène respectivement dans deux récipients contenant des solutions aqueuses de H^+Cl^-, de concentrations c_I et c_{II}, solutions suffisamment diluées pour qu'on puisse confondre activité et concentration. Les deux récipients sont reliés par un tube où la solution de HCl présente un gradient de concentration (de c_I à c_{II}).

Décomposons par la pensée la jonction liquide en une jonction partielle assurée uniquement par les ions H^+, de résistance $R_{(H^+)}$ (ions Cl^- supposés bloqués dans la jonction), et une jonction partielle assurée uniquement

par les ions Cl^-, de résistance $R_{(Cl-)}$ (ions H^+ supposés bloqués dans la jonction) ([1]).

a. Pile partielle à jonction H^+. — Le passage des charges d'une électrode à l'autre à travers la jonction liquide ne peut être assuré que par les ions H^+, qui sont aussi les seuls ions de la solution capables de s'échanger avec les électrodes. Le captage d'un ion H^+ par l'électrode de gauche, par exemple, et la restitution d'un ion H^+ par l'électrode de droite (avec passage d'un électron dans le circuit extérieur) sont nécessairement liés, pour des raisons d'électroneutralité, au retour d'un ion H^+ de droite à gauche à travers la jonction liquide; c'est dire que le passage d'un électron dans le circuit extérieur n'est lié à aucune détente ionique, à aucun effet « moteur ». En conséquence, la f. é. m. E_1 est nulle; le système peut être assimilé à une résistance passive, dont la valeur dans la jonction liquide est $R_{(H-)}$.

b. Pile partielle à jonction Cl^-. — Le passage d'un électron dans le circuit extérieur est lié réversiblement à la perte simultanée de deux ions, un ion H^+ et un ion Cl^-, par l'un des compartiments, et au gain simultané d'un ion H^+ et d'un ion Cl^- par l'autre compartiment (un ion H^+ est capté par une électrode et un ion H^+ est restitué par l'autre, tandis qu'à travers la jonction liquide, un ion Cl^- disparaît de l'un des compartiments et un ion Cl^- apparaît dans l'autre, ce qui assure l'électroneutralité). La f. é. m. de cette pile partielle est

$$E_2 = \left(\frac{RT}{F}\ln\frac{c_I}{c_{II}}\right)_{(H+)} + \left(\frac{RT}{F}\ln\frac{c_I}{c_{II}}\right)_{(Cl-)} = \left(\frac{2RT}{F}\ln\frac{c_I}{c_{II}}\right)_{(HCl)}$$

(pôle positif du côté où la concentration est la plus élevée). Soit $R_{(Cl-)}$ sa résistance de jonction.

Connectons en parallèle les deux piles partielles (la première n'étant en fait qu'un shunt, dans le cas présent). La f. é. m. E sera (loi d'Ohm) :

$$E = \frac{0 + \left(\frac{2RT}{F}\ln\frac{c_I}{c_{II}}\right)\frac{1}{R_{(Cl-)}}}{\frac{1}{R_{(H+)}} + \frac{1}{R_{(Cl-)}}} = \left(\frac{2RT}{F}\ln\frac{c_I}{c_{II}}\right)\frac{R_{(H+)}}{R_{(Cl-)} + R_{(H+)}}$$
$$= \left(\frac{RT}{F}\ln\frac{c_I}{c_{II}}\right)\left[1 - \frac{R_{(Cl-)} - R_{(H+)}}{R_{(Cl-)} + R_{(H+)}}\right];$$

ou encore, si on l'exprime en fonction des conductances C :

$$E = \left(\frac{2RT}{F}\ln\frac{c_I}{c_{II}}\right)\frac{C_{(Cl-)}}{C_{(H+)} + C_{(Cl-)}}$$

ou

$$E = \left(\frac{RT}{F}\ln\frac{c_I}{c_{II}}\right)\left[1 - \frac{C_{(H+)} - C_{(Cl-)}}{C_{(H+)} + C_{(Cl-)}}\right].$$

Si la jonction liquide ne contient, comme ici, que deux types d'ions (un ion + et un ion —), il y a *dans chaque volume élémentaire* de cette jonction autant d'ions + que d'ions —, de sorte que le rapport entre la résistivité partielle liée aux ions + et la résistivité partielle liée aux ions —

est constant en tous les points de la jonction liquide (à condition que les concentrations soient partout suffisamment faibles). En conséquence, la résistance de toute la jonction partielle (+) et celle de toute la jonction partielle (—) sont entre elles dans un rapport bien défini, dont l'inverse (rapport des conductances $C_{(+)}$ et $C_{(-)}$) est égal au rapport des mobilités $U_{(+)}$ et $V_{(-)}$. Dans toute fraction ne contenant, au numérateur et au dénominateur, que des sommes ou des différences de conductances, on pourra remplacer les conductances par les mobilités. On retrouvera la relation classique

$$E = \left(\frac{2RT}{\mathbf{F}} \ln \frac{c_I}{c_{II}}\right) \frac{V_{(-)}}{U_{(+)} + V_{(-)}}$$

ou

$$E = \left(\frac{RT}{\mathbf{F}} \ln \frac{c_I}{c_{II}}\right) \left[1 - \frac{U_{(+)} - V_{(-)}}{U_{(+)} + V_{(-)}}\right].$$

Deuxième exemple : potentiel de jonction pur. — Dans le montage qu'on vient de considérer, remplaçons les électrodes à hydrogène par des électrodes indifférentes (²).

Comme ci-dessus nous décomposerons mentalement la jonction liquide en deux jonctions partielles assurées uniquement, l'une par les ions H^+ (ions Cl^- bloqués), l'autre par les ions Cl^- (ions H^+ bloqués).

a. Pile partielle à jonction H^+. — Cette pile partielle, du type « pile à membrane », aura une f. é. m. E_1 égale à $-(RT/\mathbf{F}) \ln(c_I/c_{II})$ (pôle négatif du côté où la concentration est la plus élevée). Soit $R_{(H+)}$ la résistance de sa jonction liquide.

b. Pile partielle à jonction Cl^-. — Cette pile analogue à la précédente aura une f. é. m. E_2 égale à $+(RT/\mathbf{F}) \ln(c_I/c_{II})$ (pôle positif du côté où la concentration est la plus élevée). Soit $R_{(Cl-)}$ la résistance de sa jonction liquide.

Connectons les deux piles partielles :

$$E = -\left(\frac{RT}{\mathbf{F}} \ln \frac{c_I}{c_{II}}\right) \frac{\dfrac{1}{R_{(H+)}} - \dfrac{1}{R_{(Cl-)}}}{\dfrac{1}{R_{(H+)}} + \dfrac{1}{R_{(Cl-)}}} = -\left(\frac{RT}{\mathbf{F}} \ln \frac{c_I}{c_{II}}\right) \frac{C_{(H+)} - C_{(Cl-)}}{C_{(H+)} + C_{(Cl-)}},$$

ou encore, pour les mêmes raisons que dans l'exemple précédent :

$$E = -\left(\frac{RT}{\mathbf{F}} \ln \frac{c_I}{c_{II}}\right) \frac{U_{(+)} - V_{(-)}}{U_{(+)} + V_{(-)}}.$$

Dans les deux systèmes pris comme exemples, on retrouve ainsi les relations approchées classiques. Cette façon d'aborder les problèmes peut rendre service dans des cas plus complexes.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(¹) La « jonction » représente en fait presque toute la portion liquide du système, prise depuis le voisinage immédiat d'une électrode jusqu'au voisinage immédiat de l'autre, et non pas seulement la portion de solution qui est le siège d'un gradient de concentration.

(²) En fait, par exemple, par des ponts de gélose à KCl saturé reliés par des solutions saturées de KCl à des électrodes réversibles (mercure-calomel ou argent chloruré).

(*Laboratoire de Physico-Chimie Colloïdale du C. N. R. S., Route de Mende, Montpellier, Hérault.*)

MÉTALLURGIE. — *Le diagramme ternaire uranium-dioxyde d'uranium-oxycarbure d'uranium.* Note (*) de MM. **Jean Besson**, **Pierre L. Blum** et **Jean-Pierre Morlevat**, transmise par M. Louis Néel.

Le domaine U-UO_2-UC du diagramme ternaire uranium-carbone-oxygène est décrit. Les différentes surfaces constituant le liquidus et le solidus sont indiquées.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que le refroidissement rapide d'un liquide ternaire uranium-carbone-oxygène peut s'accompagner de la précipitation d'un eutectique binaire entre le dioxyde d'uranium et un oxycarbure de formule $UC_{1-x}O_x$ [avec $x \leq 0{,}35$ [2]] que nous désignerons dans ce qui suit par U(C,O). La température de fin de solidification étant voisine de celle des alliages U-UC, nous avions été amenés à admettre l'existence d'une vallée eutectique venant rejoindre l'eutectique ternaire au voisinage du plan U-UC. Nous nous proposons ici de préciser l'allure du diagramme U-C-O dans la région U-UC-UO_2.

On a utilisé la méthode de saturation [3] en maintenant, à différentes températures et pendant des temps croissants, des creusets en dioxyde UO_2, contenant de l'uranium et du monocarbure UC en quantités connues. Les phases obtenues après trempe sont caractérisées et dosées par analyses chimique et radiocristallographique. Nous avons ainsi pu déterminer les trajectoires de cristallisation de différents liquides ternaires.

Le liquidus du diagramme U-UO_2-UC est formé de deux nappes correspondant au dépôt, d'une part du dioxyde UO_2 stœchiométrique et d'autre part, de l'oxycarbure $UC_{1-x}O_x$. L'intersection de ces deux nappes constitue la vallée eutectique binaire correspondant à la coprécipitation de dioxyde et d'oxycarbure. Le maximum de cette vallée est situé dans la section UC-UO_2 qui, par analogie avec la section UO_2-UN [[2], [4]] peut être légitimement considérée comme pseudo-binaire. La température eutectique dans le plan UO_2-UC est d'environ 2 250°C. D'autre part, Blum et coll. [3] ont montré que la température de fin de solidification des alliages UO_2-U ne diffère pas, aux erreurs d'expérience près, de la température de solidification de l'uranium. On sait enfin que l'eutectique U-UC est très proche de l'uranium [5]. La nappe de dépôt de celui-ci est donc pratiquement nulle et la vallée binaire UO_2-U(C,O) aboutit bien à un eutectique ternaire pratiquement situé sur l'axe U.

Pour des températures inférieures à 2 200°C, l'oxycarbure précipité à partir du liquide ternaire a un paramètre constant et égal à 4,949 ± 0,0005 Å. Cette valeur correspond au produit saturé en oxygène, de formule $UC_{0,65}O_{0,35}$. A plus haute température nous avons, par trempe, mis en évidence une dispersion du paramètre vers les valeurs supérieures, dispersion que nous attribuons à une diminution du domaine d'existence de la phase

ternaire U (C,O), au voisinage de la température de fusion du monocarbure.

Le solidus du diagramme U-UO_2-UC est donc constitué par la face latérale U-UO_2 du prisme, par deux conoïdes, par une partie de la surface limite du domaine de l'oxycarbure, ainsi que par le plan horizontal du triangle eutectique ternaire U-UO_2-U(C,O).

Les figures 1 et 2 représentent deux coupes de ce diagramme. La figure 1 correspond à une coupe isotherme à environ 2 000°C. Les conoïdes montrent

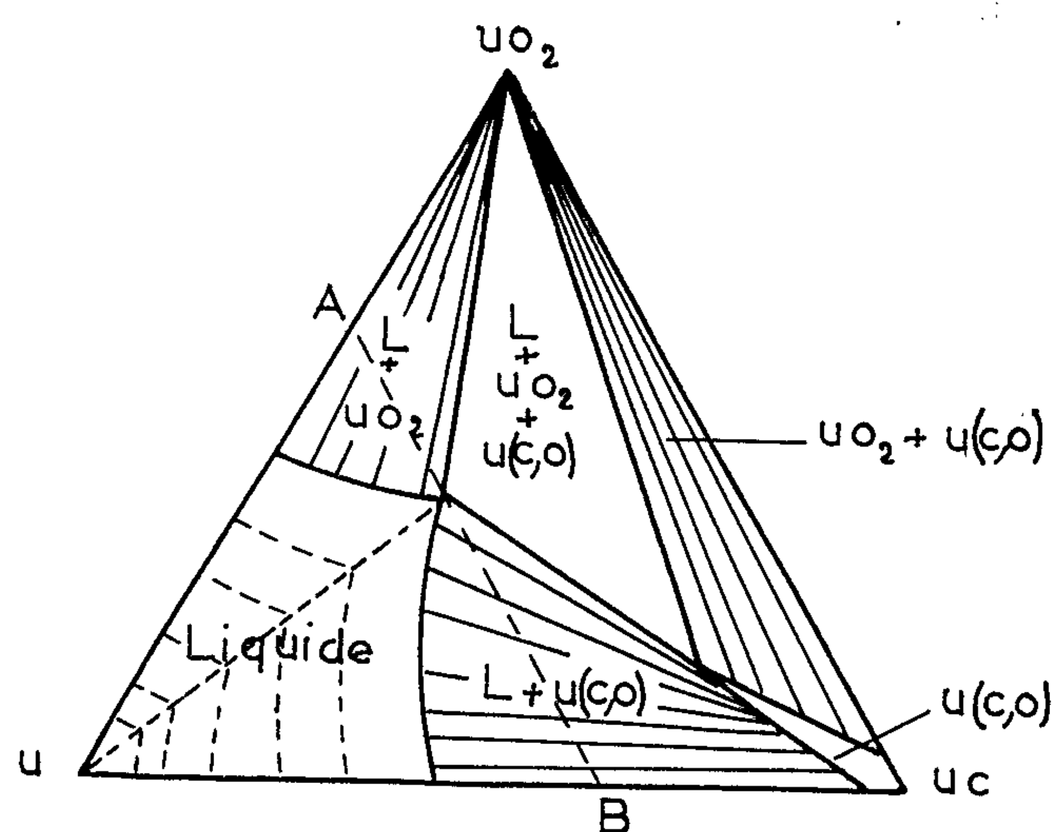


Fig. 1. — Coupe isotherme à 2 000°C.

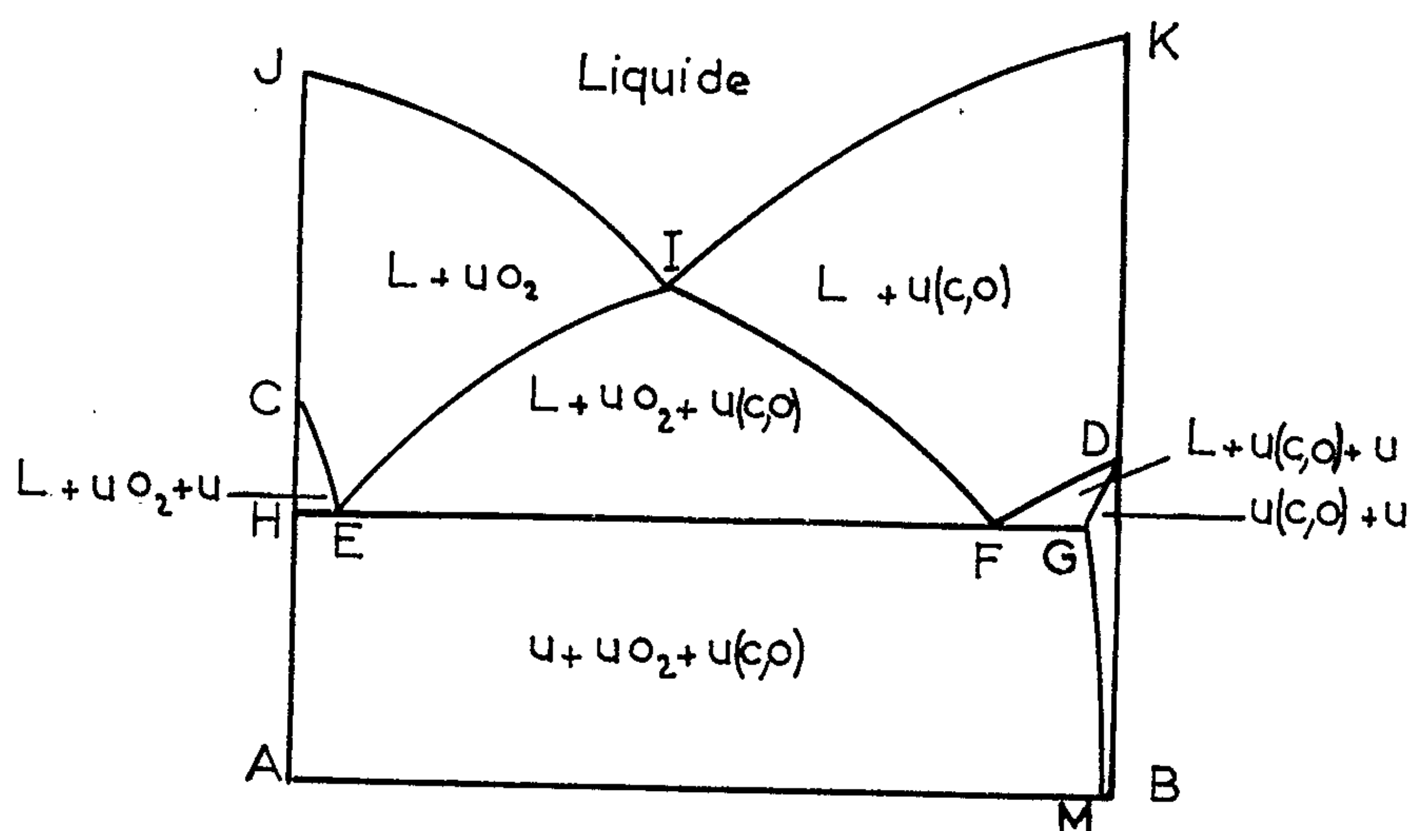


Fig. 2. — Coupe parallèle à UO_2-UC.

qu'on peut obtenir des oxycarbures à teneur variable en oxygène en présence de dioxyde [par frittage par exemple (2)] et, d'autre part, donnent la composition des liquides en équilibre à cette température avec les phases solides précipitées. Sur la même figure on a représenté, en tirets, les sections isothermes des nappes du liquidus à des températures infé-

rieures à 2 000°C. En projection horizontale, l'intersection de ces nappes (vallée eutectique) est sensiblement rectiligne. Elle passe évidemment par l'eutectique ternaire, lui-même pratiquement confondu avec le point représentatif de l'uranium.

La figure 2 correspond à une coupe verticale AB (ordonnées non à l'échelle), parallèle au plan pseudo-binaire UO_2-UC. On y distingue les intersections par le plan de la figure des deux nappes du liquidus (IJ et IK), des deux nappes du solidus (CH, DG), du plan eutectique ternaire à 1117°C (HG), des quatre conoïdes limitant les régions à une ou deux phases solides (CE, EI, IF, FD) et enfin des deux conoïdes du solvus (HA et GM), limitant les domaines à deux et trois phases solides.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) P. L. Blum et J.-P. Morlevat, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6151.

(2) J.-P. Morlevat, *Thèse* (à paraître).

(3) P. L. Blum, Ph. Guinet et H. Vaugoyeau, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3401.

(4) P. L. Blum et Ph. Guinet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1053.

(5) B. Blumenthal, *Symposium sur la métallurgie des matériaux nucléaires*, Stockholm, 1959; *Nucl. Sc. Abstr.*, 13, 1959, p. 1948.

(*Section de Métallurgie du Centre d'Études nucléaires,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Addition de dihalocarbènes sur les* cis-1.4 *polyisoprènes et sur quelques polyènes analogues.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi** et **Guy Levesque**, présentée par M. Georges Champetier.

L'attaque des polyisoprènes par le dichlorocarbène conduit à la disparition presque complète des doubles liaisons carbone-carbone et à leur remplacement par des motifs *gem*-dichlorocyclopropanes. Les macromolécules ainsi obtenues ont une stabilité assez remarquable à la chaleur et résistent à la plupart des agents chimiques. L'action du dibromocarbène n'a permis d'atteindre qu'une partie des doubles liaisons (70 à 75 % des motifs initiaux). L'étude structurale de ces nouvelles substances est rendue difficile par la stabilité des motifs *gem*-dichlorocyclopropanes.

L'addition des dihalocarbènes sur les oléfines conduit à la formation de *gem*-dihalocyclopropanes [(1) à (5)], la facilité de fixation dépend des substituants de la double liaison carbone-carbone (2); cette dernière est particulièrement réactive lorsqu'elle est soumise à l'influence d'un méthyle voisin. Une telle structure est répétée un grand nombre de fois et avec une bonne régularité dans les polyisoprènes, pour lesquels d'ailleurs on ne connaît encore qu'un petit nombre de réactions vraiment spécifiques.

Dans l'addition d'un carbène sur une oléfine simple, celle-ci utilisée en excès, sert de solvant; pour attaquer des polyènes macromoléculaires il fallait donc modifier les conditions opératoires, d'autant que la solubilité déjà faible de ces substances, décroît encore au cours de la réaction. Pour des concentrations en polyènes supérieures à 1 g/l, on constate une tendance à l'insolubilisation alors qu'une part notable des doubles liaisons initiales reste inattaquée. Cherchant à obtenir des substances homogènes, on a opéré à des concentrations voisines de 1 g/l de façon à assurer la solubilité complète des substances issues de la réaction.

La présence d'une quantité importante de solvant nécessite la mise en œuvre d'un grand excès de carbène dont la formation doit être répartie sur une assez longue période. On a écarté les préparations par pyrolyse (4), qui sont difficilement controlables et entraînent des coupures de chaînes; le meilleur procédé consiste à faire agir un méthylate alcalin sur un trihalogénoacétate d'éthyle (3), la formation des trihalogénocarbanions CX_3^- qui contrôle la réaction est alors beaucoup plus lente que dans le cas de l'attaque d'un haloforme par un alcoolate tertiaire (1).

Le polyisoprène en solution très diluée dans un hydrocarbure aromatique et maintenu aux environs de 0°C, est traité par 8 à 10 fois la quantité stœchiométrique de : CCl_2 obtenu par addition du trichloracétate d'éthyle à une suspension de méthylate de sodium formée dans le milieu contenant le polyène. On constate au bout d'une dizaine d'heures que la réaction est pratiquement complète; le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche, peu soluble dans les solvants usuels.

L'analyse donne pour (II), avec X = Cl :

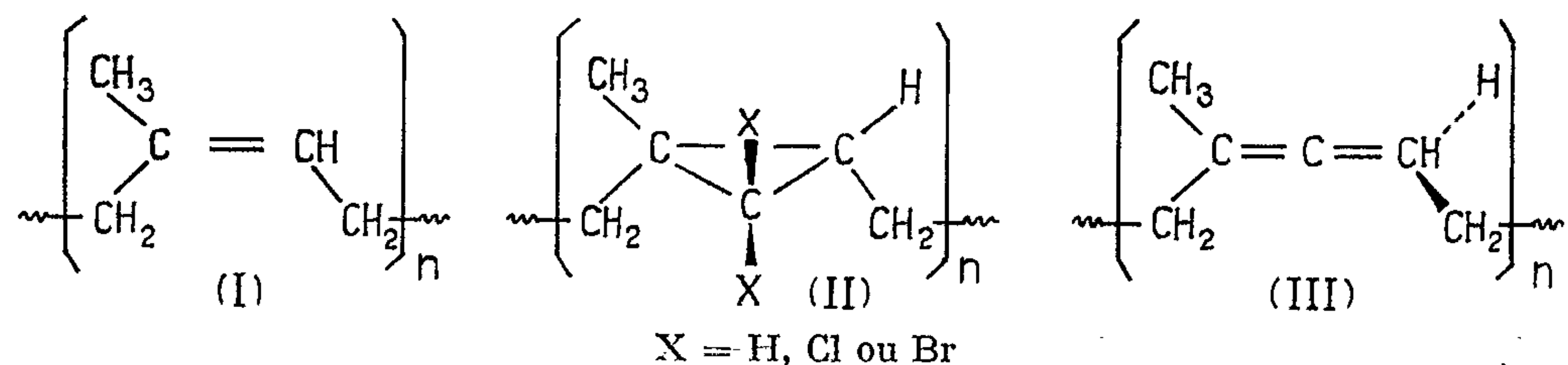
	C.	H.	Cl.
Calculé (%)............	47,71	5,36	46,94
Trouvé (%)............	47,65	5,38	46,8

Par rapport aux macromolécules initiales, les propriétés physiques sont considérablement modifiées par le remplacement des doubles liaisons par des motifs dichloro-1.1 cyclopropanes. Les solubilités sont très faibles, cependant il a été possible de dissoudre complètement ces substances, ce qui tend à prouver qu'il n'y a pas de réticulation notable. En chauffant le produit vers 140°C, il forme une masse douée de propriétés visco-élastiques. On constate vers 170°C un début de décomposition, laquelle devient très rapide lorsqu'on atteint 190°C.

Les spectres dans l'infrarouge paraissent bien en accord avec la structure proposée; on note la disparition complète de la bande de l'insaturation située normalement à 1660 cm^{-1}; la large bande centrée sur 830 cm^{-1} et attribuée à l'hydrogène vinylique est remplacée par une bande moins large que la précédente, mais très intense, due probablement aux chlores géminés. Les mêmes constatations ont été faites pour des molécules modèles telles que le méthyl-4 heptène-3, le dihydromyrcène et le squalène ([8]) après réaction avec le dichlorocarbène.

La structure à base de motifs *gem*-dichlorocyclopropane qui paraît bien devoir être attribuée à ces substances, présente une inertie chimique remarquable [([1]), ([6])]. Sa stabilité est mise en évidence par les tentatives infructueuses de réduction effectuées par le réactif sodium-alcool jusque vers 180°, ou par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne à reflux. Le brome en tube scellé à 100°, l'oxygène ou l'ozone n'attaquent pas non plus ce dérivé chloré.

Les dérivés bromés (II) étant *à priori* plus réactifs que ceux précédemment décrits, on a tenté de les obtenir afin de réaliser plus commodément l'ouverture des cycles carbonés. Le dibromocarbène ([1]) se fixe aisément dans les conditions décrites, on constate que cette réaction entraîne une diminution de la solubilité encore plus grande que dans le cas de la fixation de : CCl_2; en conséquence, il n'a pas été possible de dépasser $n = 60$ pour une concentration initiale de 1 g/l dans le toluène, même en présence d'un excès important de réactif. On a cherché à augmenter ce taux de fixation, car il est plus facile d'obtenir des preuves de l'existence des motifs *gem*-dihalocyclopropanes sur ce dérivé que sur le dérivé chloré. En opérant dans le bromobenzène, il a été possible d'atteindre $n = 75$.



X = H, Cl ou Br

La transformation des substances (II) en dérivés alléniques (III), par action des organolithiens [(6), (7)] présente un intérêt particulier pour confirmer l'existence des cycles propaniques. Cette réaction a lieu à basse température et en phase homogène, ce qui est favorable à l'attaque régulière d'une substance macromoléculaire : le produit (II) avec X = Br est attaqué par CH_3Li entre — 60 et — 80°C. On obtient un corps présentant dans l'infrarouge un pic à 1950 cm^{-1} attribué aux doubles liaisons cumulées (9); simultanément les bandes C—Br sont très affaiblies. L'analyse indique que 85 % des motifs (II) ont été atteints par la réaction. Il est possible que cette dernière s'accompagne de réticulations car le produit obtenu est généralement insoluble. Le passage des polycyclopropanes (II) aux polycumulènes (III) représente l'insertion régulière d'un carbone par motif initialement polyisoprénique, ce processus se répétant en principe tout au long de la chaîne carbonée. Il n'existe pas, à notre connaissance, de précédent dans ce domaine, aussi cette réaction fait-elle l'objet d'une étude approfondie.

D'autres polyènes macromoléculaires ont été soumis à l'action du dichlorocarbène dans les conditions décrites : le taux de fixation est de 60 à 70 % pour les 1.4-polybutadiènes mais il n'y a pratiquement pas d'addition sur les 1.4-polychloroprènes. Ces résultats rappellent ceux obtenus avec des oléfines simples ayant des structures analogues (5).

En résumé, le remplacement de la double liaison polyisoprénique par le motif *gem*-dihalocyclopropane conduit à des macromolécules très stables résistant aussi bien à la chaleur qu'aux agents oxydants; la plupart des tentatives d'ouverture des cycles ont échoué; cependant le passage aux polycumulènes a pu être réalisé à partir des dérivés bromés. Des travaux sont entrepris en vue d'isoler d'autres structures de ce type en particulier les macromolécules purement cyclopropaniques (II, X = H) qui devraient présenter des propriétés viscoélastiques assez proches de celles de l'hydrocarbure de départ.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) W. von E. Doering et A. K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162.

(2) P. S. Skell et A. Y. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3409.

(3) F. E. Parham et E. X. Loew, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1705. W. E. Parham et E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1753.

(4) W. M. Wagner, *Proc. Chem. Soc.*, 1959, p. 229.

(5) P. S. Skell et A. Y. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1959, p. 5430; W. von E. Doering et A. K. Henderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1959, p. 5274.

(6) W. von E. Doering et P. M. La Flamme, *Tetrahedron Lett.*, 2, 1959, p. 75.

(7) L. Skatteböl, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1683.

(8) C. Pinazzi, G. Levesque et D. Reyx, *Comptes rendus*, publication en préparation.

(9) J. H. Wotiz et D. E. Mancuso, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 207.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Collège Scientifique Universitaire, rue de Tessé, Le Mans, Sarthe.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude cinétique comparative de la réaction de sulfuration par le gaz sulfhydrique de l'oxyde et du chlorure de cobalt anhydre.* Note (*)
de M. **Jean-Claude Colson**, Mme **Denise Delafosse** et M. **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

Les réactions de sulfuration par H_2S gazeux de l'oxyde et du chlorure de cobalt anhydre sont un exemple de transformation donnant la même phase solide Co_3S_4 avec des processus régulateurs différents : pour l'oxyde, diffusion à travers une couche protectrice; pour le chlorure, développement de germes en chaînes branchées.

Dans une récente étude [(1), (2)], nous avions donné un exemple de deux réactions solide-gaz permettant d'obtenir la même phase solide finale mais réglée par des processus cinétiques différents. Il s'agissait de la formation du monosulfure de nickel NiS par action du gaz sulfhydrique, soit sur l'oxyde NiO, soit sur le chlorure anhydre $NiCl_2$. Dans le premier cas, la réaction se déroulait suivant un processus analogue à la réaction d'oxydation d'un métal à couche protectrice; dans le second cas, suivant une loi sigmoïdale comme celle qui gouverne souvent la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène.

Nous avions émis l'hypothèse que ce comportement réactionnel pouvait présenter une certaine généralité, c'est pourquoi nous avons entrepris, d'étudier parallèlement les réactions de sulfuration par H_2S gazeux de quelques autres groupes d'oxydes et de chlorures métalliques.

Nous avons notamment retrouvé d'assez grandes analogies avec le cas du nickel mais aussi quelques différences dans les réactions de sulfuration de l'oxyde et du chlorure cobalteux anhydre. La phase stable obtenue dans les deux cas est le sulfure Co_3S_4 (3).

Les déterminations expérimentales ont été effectuées dans notre thermobalance à hélice de quartz à enregistrement graphique (4) en prenant des précautions analogues à celles que nous avons antérieurement décrites [(5), (6)] pour que les réactions se déroulent en régime d'attaque uniforme sur un échantillon pulvérulent de quelques milligrammes étalé en une couche très mince sur un plateau de 4 cm² de surface.

L'oxyde cobalteux a été préparé par décomposition sous vide, à 350°C de carbonate de cobalt hautement purifié. L'étude granulométrique des échantillons a été suffisamment poussée pour ne conserver que des particules de diamètres très voisins de l'ordre de 0,35 μ. La densité de cette poudre, mesurée par picnométrie sous vide (7) est 6,60 et sa surface spécifique est 26 $m^2.g^{-1}$.

Le chlorure est obtenu par déshydratation sous vide, dans la thermobalance, de l'hexahydrate. Sa densité, mesurée par la même méthode a comme valeur 3,74 et sa surface spécifique est 24 $m^2.g^{-1}$.

On a confirmé au préalable par thermogravimétrie et analyse radiocristallographique qu'il ne se formait pas de phase solide intermédiaire entre CoO, d'une part ou $CoCl_2$, d'autre part et le produit final CO_3S_4. La vitesse de sulfuration de l'oxyde devient sensible dès 160°C et celle du chlorure dès 90°C sous une pression P = 14 mm de mercure de H_2S.

Dans les deux cas, la phase finale pulvérulente CO_3S_4 est bien cristallisée (structure cubique). La densité mesurée de cette phase est 3,74, mais la surface spécifique est nettement plus grande pour le sulfure obtenu à partir du chlorure (32 $m^2.g^{-1}$) que pour le sulfure obtenu à partir de l'oxyde : 16 $m^2.g^{-1}$).

Étude cinétique. — *Oxyde cobalteux.* — Les courbes $x = f(t)$ exprimant en fonction du temps la marche de la réaction en nombre d'équivalents d'oxydes consommés par rapport à un équivalent primitif ont une allure comparable à celle des courbes obtenues dans le cas de la sulfuration de l'oxyde de nickel [2]. Comme dans ce cas, l'application d'un raisonnement basé sur la diffusion des partenaires de la réaction à travers une couche de sulfure protectrice en symétrie sphérique [11] conduit à une loi de la forme

$$F_x = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - x)^{\frac{2}{3}} - \frac{[1 + x(\Delta - 1)]^{\frac{2}{3}}}{\Delta - 1} = 2 k_D \frac{M}{\nu\rho} \frac{t}{r_0^2}.$$

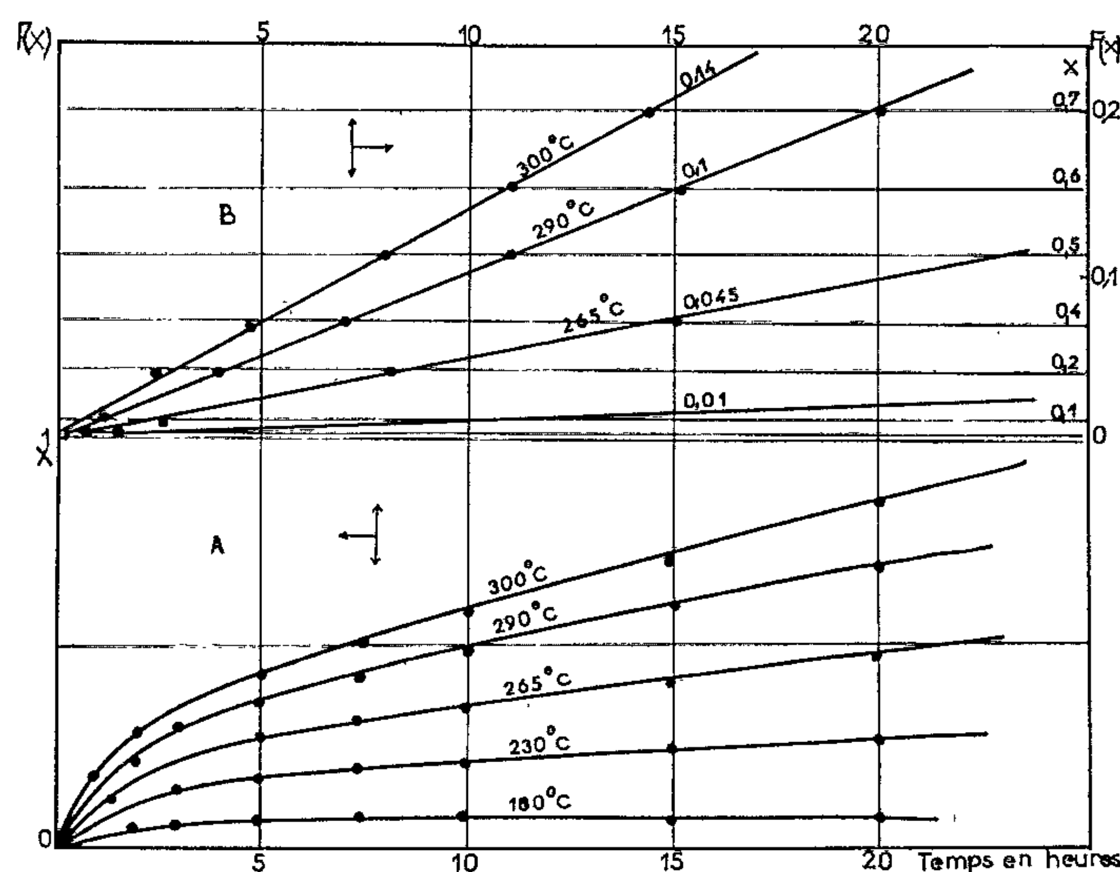


Fig. 1.

A, Courbes $x = f(t)$ donnant la marche de la réaction à diverses températures.
B, Transformées (F_x) K*t* des courbes précédentes.

Le coefficient d'expansion a ici comme valeur $\Delta = 5{,}58$. M, ρ, ν, r_0 sont respectivement la masse moléculaire de l'oxyde, sa masse volumique, le nombre d'équivalents de cobalt par mole d'oxyde ($\nu = 2$) et le rayon initial des particules d'oxyde. Les courbes expérimentales $x = f(t)$ donnant la marche de la réaction en fonction du temps sont bien transformées en des droites (*fig.* 1) en leur appliquant cette équation.

Les valeurs obtenues pour l'énergie d'activation, soit à partir des pentes de ces droites, soit directement en utilisant les vitesses aux différentes températures correspondant à un même degré d'avancement, sont en excellente concordance et l'on peut admettre $E = 22{,}4$ kcal.mole^{-1} $\pm 0{,}5$.

Chlorure cobalteux. — Dans les conditions expérimentales ci-dessus définies, la sulfuration du chlorure cobalteux se traduit à chaque température par une courbe d'allure sigmoïdale présentant un point d'inflexion au degré d'avancement invariable 0,3. Du fait que la vitesse maximale ne se situe pas à 50 % de la réaction, la loi de Prout et Tompkins ([8]) ne s'applique pas dans sa forme simple. La loi de Bond ([9]) de la forme

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{2x_i}(1 - 2x_i + x)(1 - x)$$

permet de tenir compte de la position du point d'inflexion au degré d'avancement $x_i = 0{,}3$. Par intégration, cette expression devient

$$\log\frac{1 - 2x_i + x}{1 - x} = \frac{1 - x_i}{x_i}(k_1 t + c).$$

En appliquant cette équation aux courbes sigmoïdales traduisant nos résultats expérimentaux, on obtient effectivement des droites (*fig.* 2), ce qui permet de considérer que cette loi rend compte de la quasi-totalité de la marche de la réaction en fonction du temps.

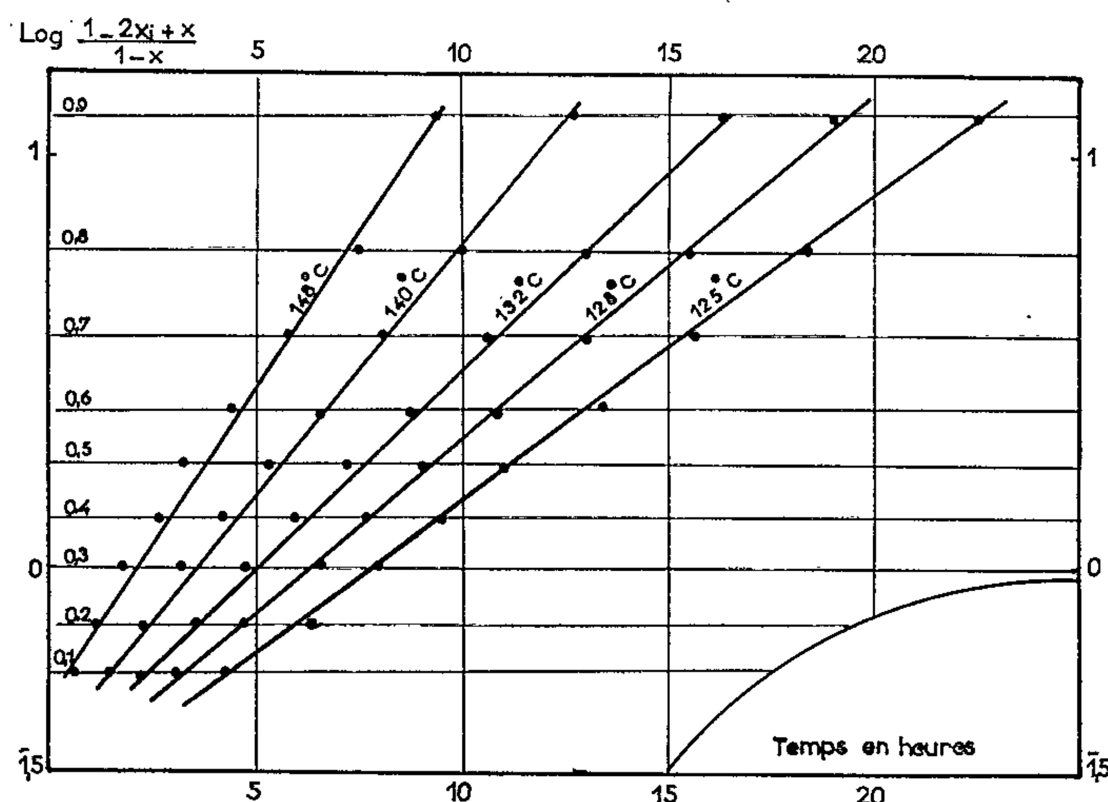


Fig. 2. — Position des points expérimentaux sur les droites données par la loi de Bond.

La valeur de l'énergie d'activation $E = 11 \pm 0{,}5$ kcal.mole^{-1} est la même, qu'on la détermine directement en utilisant le logarithme de la vitesse à degré d'avancement constant ou au moyen du logarithme de la constante k_1 donnée par la loi théorique en portant ces valeurs en fonction de $1/T$.

CONCLUSIONS. — Ces résultats présentent de grandes analogies avec ceux que nous avions obtenus dans le cas du nickel, mais aussi quelques différences :

1° La sulfuration par H_2S gazeux de l'oxyde cobalteux paraît pouvoir s'interpréter correctement, comme la sulfuration de l'oxyde de nickel par diffusion simultanée et de sens opposés des ions S^{--} et des ions O^{--} dans le gradient de concentration qui s'établit à l'intérieur de la couche de sulfure protectrice. La valeur relativement élevée de l'énergie d'activation (22 kcal) est en faveur d'une interprétation par diffusion ionique plutôt que d'une interprétation par diffusion moléculaire dans une couche microporeuse.

2° La sulfuration par le gaz sulfhydrique du chlorure cobalteux anhydre, comme la sulfuration du chlorure de nickel, n'est pas réglée par la diffusion à travers une couche protectrice. L'allure sigmoïdale de la marche de la réaction et l'interprétation qui en est donnée, supposent que le processus régulateur est directement lié à la germination et à la croissance des germes. Du fait que le degré d'avancement au point d'inflexion $x_i = 0{,}3$ est indépendant de la température dans le domaine exploré, le mécanisme le plus probable paraît être une germination en chaînes branchées plutôt qu'une germination avec formation d'un interface réactionnel dont rendrait compte une loi du type Mampel [10].

Le processus régulateur serait donc fondamentalement le même que dans le cas de la sulfuration du chlorure de nickel avec toutefois un décalage du degré d'avancement (0,5 à 0,3) correspondant au maximum de vitesse.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) J.-C. COLSON, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2825.
(2) J.-C. COLSON, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1807.
(3) D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2964.
(4) P. BARRET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 58, 1958, p. 376.
(5) P. BARRET et L. BONNETAIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961.
(6) J.-C. COLSON, D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4, p. 687.
(7) H. MONDANGE, *Thèse*, M. Lafitte, Paris, 1958.
(8) PROUT et TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1954, p. 488.
(9) BOND, *J. Phys. Chem.*, 77, 1962, p. 1673.
(10) K. L. MAMPEL, *Z. Phys. Chem.*, A 187, 1940, p. 43-235.
(11) M. BILLY et G. VALENSI, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 832.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du fluorotitanate acide de sodium,* Na_2TiF_6, $NaHF_2$. Note (*) de MM. **Raymond Weiss**, **Jean Fischer** et **Bernard Chevrier**, présentée par M. Jean Wyart.

Le fluorotitanate acide de sodium, Na_2TiF_6, $NaHF_2$, cristallise dans le système orthorhombique avec quatre motifs par maille. Le groupe de symétrie est C *mcm*. La structure cristalline a été déterminée. Elle correspond à un assemblage d'ions complexes $[TiF_6]^{--}$, $[HF_2]^-$ et d'ions Na^+.

Le fluorotitanate acide de sodium a été préparé selon une méthode de Marignac [1]. Il cristallise dans le système orthorhombique. Les cristaux se présentent généralement en prismes allongés suivant [001], les formes dominantes étant {110}, {001} et {111}.

Les valeurs des paramètres cristallins calculées après enregistrement de l'espace réciproque, indexation d'un diffractogramme et affinement [2] sont :

$$a = 7,18 \pm 0,008\ \text{Å}, \qquad b = 13,86 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$c = 6,53 \pm 0,006\ \text{Å}, \qquad \lambda \text{Cu K}_\alpha = 1,5418\ \text{Å}.$$

Le nombre de motifs Na_2TiF_6, $NaHF_2$ par maille est de quatre ($d_0 = 2,80$; $d_c = 2,76$). Le groupe de symétrie est C *mcm*.

Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'un rétigraphe muni d'un dispositif intégrateur avec un cristal taillé en cylindre de 0,2 mm de diamètre. Elles ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre. L'absorption a été corrigée, les facteurs d'absorption ont été calculés à l'aide des tables de Bond [3].

La projection de la fonction de Patterson parallèlement à [001] a été interprétée par la méthode de la convergence des vecteurs [4]. Tous les atomes, sauf les atomes de fluor F_3 et F_4 sont dans des positions particulières du groupe C *mcm* [5] avec la coordonnée $z = 1/4$.

Les coordonnées z des atomes de fluor F_3 et F_4 ont été déterminées par le calcul de la projection de la densité électronique suivant [100] en utilisant les signes des contributions des autres atomes.

Les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs isotropes de Debye trouvées après affinement tridimensionnel par une méthode de moindres carrés et par des sections de la fonction différence au niveau de chaque atome sont données dans le tableau I.

Le facteur résiduel $R = \Sigma \left| |F_0| - |F_c| \right| / \Sigma |F_0|$, calculé avec les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs isotropes d'agitation thermique donnés dans le tableau I est égal à 0,127 pour toutes les réflexions indépendantes de l'espace réciproque ($\sin_{max}\theta = 0,97$) et à 0,105 pour les 248 réflexions indépendantes observées.

TABLEAU I.

Valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique.

		x.	*y*.	*z*.	B (Å²).
Ti	4 c	0	0,144	1/4	0,6
F_1	8 *g*	0,190	0,052	1/4	2,2
F_2	8 *g*	0,189	0,240	1/4	1,3
F_3	8 *f*	0	0,147	−0,040	2,2
F_4	8 *f*	0	0,416	0,031	2,0
Na_1	8 *g*	0,245	0,395	1/4	2,0
Na_2	4 *c*	0	0,686	1/4	2,0

La structure correspond à un assemblage d'ions $[TiF_6]^{--}$ octaédriques, d'ions $[HF_2]^-$ et d'ions sodium Na^+. La distance séparant les deux atomes de fluor n'appartenant pas à l'octaèdre $[TiF_6]^{--}$ est de 2,35 Å. Cette distance est comparable à celle trouvée dans le bifluorure acide de sodium $NaHF_2$ (2,50 Å) [6], dans lequel on admet l'existence d'ions $[HF_2]^-$. Si l'on admet une structure linéaire, symétrique et ordonnée pour les ions $[HF_2]^-$ contenus dans Na_2TiF_6, $NaHF_2$ le proton H^+ occupe la position 4 *b* du groupe de symétrie C *mcm*. Ce proton n'apparaît cependant pas, ni dans les sections de la densité électronique, ni dans les sections de la fonction différence passant par ces positions (*fig.* 1 *a* et 1 *b*).

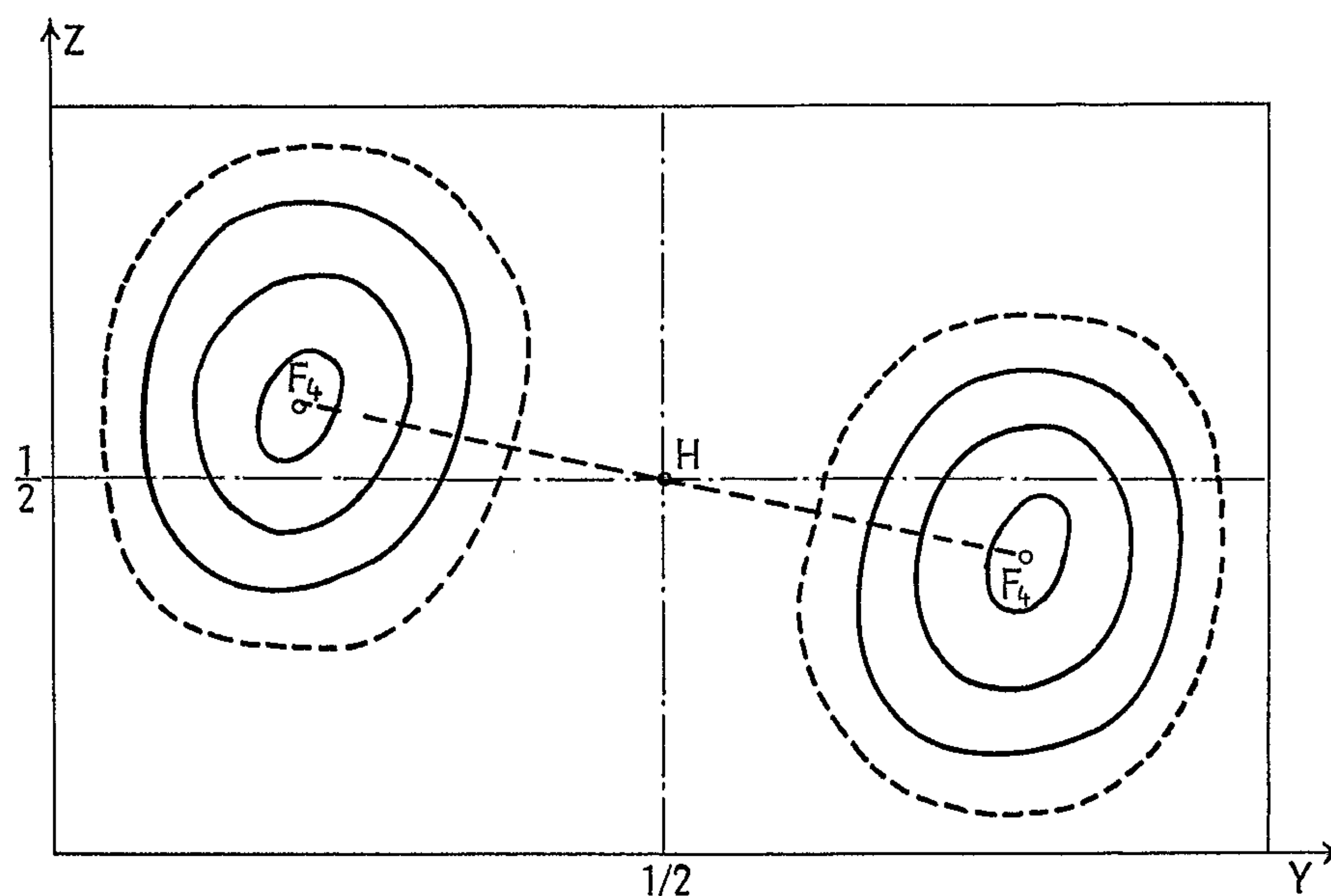


Fig. 1 *a*. — Section de la densité électronique passant par les positions 4 *b*. Les courbes d'égale densité électronique sont tracées de 3 en 3 e/Å³.

Le spectre d'absorption infrarouge de Na_2TiF_6, $NaHF_2$ se distingue de ceux de KHF_2 et de K_2SnF_6, KHF_2 : à la vibration de déformation ν_2 de l'ion $[HF_2]^-$ de Na_2TiF_6, $NaHF_2$ correspondent trois bandes d'absor-

ption situées à 1277, 1251 et 1224 cm^{-1} d'intensités inégales alors que dans le spectre de KHF_2 et K_2SnF_6, KHF_2 n'apparaissent que deux composantes à 1221 et 1184 cm^{-1} d'intensités différentes (7).

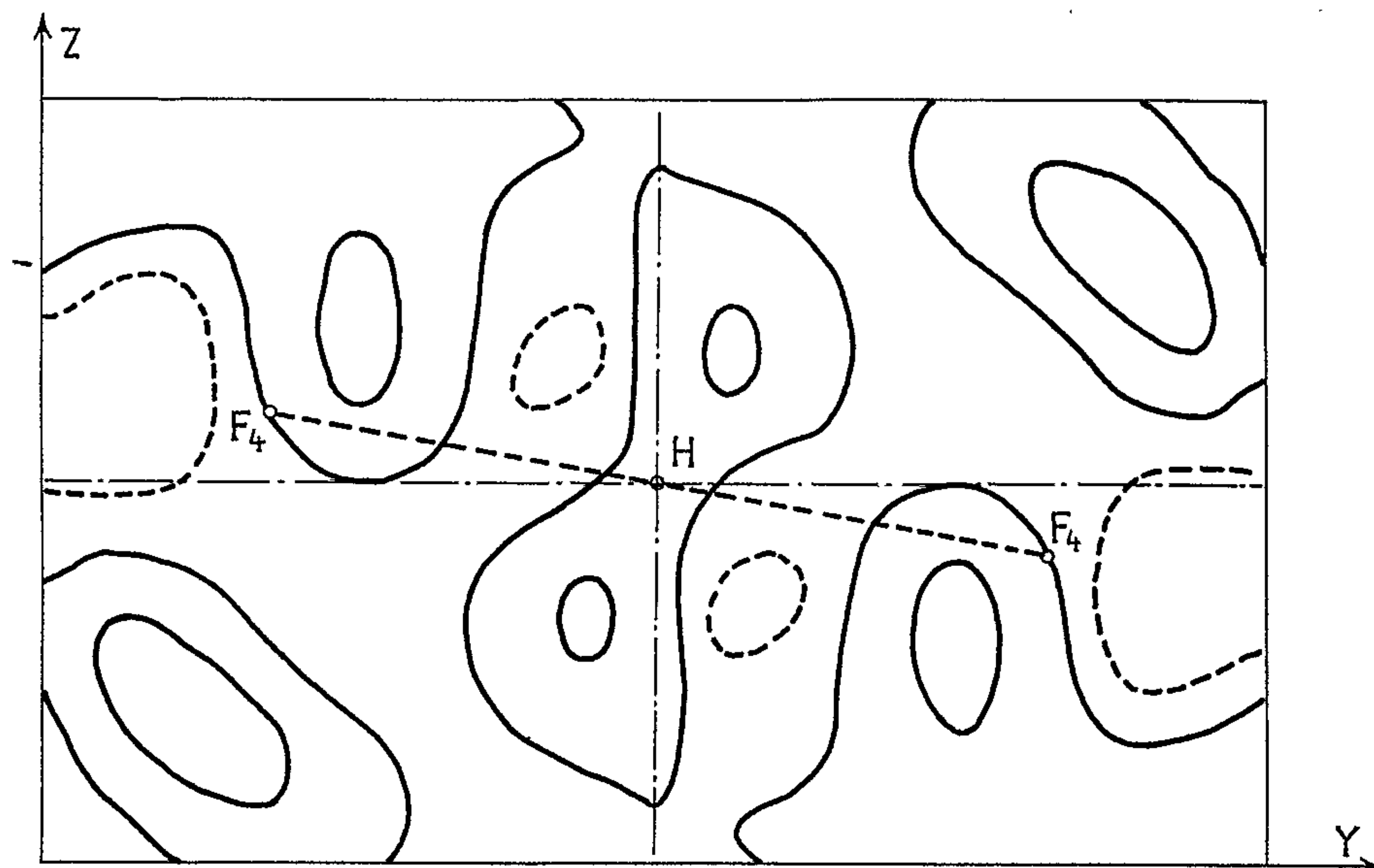


Fig. 1 *b*. — Section de la fonction différence passant par les positions 4 *b*. Les courbes d'égale densité électronique sont tracées de 0,5 en 0,5 e/Å². Les valeurs négatives sont en pointillé.

La structure de l'ion $[HF_2]^-$ dans Na_2TiF_6, $NaHF_2$ est donc vraisemblablement linéaire mais non ordonnée.

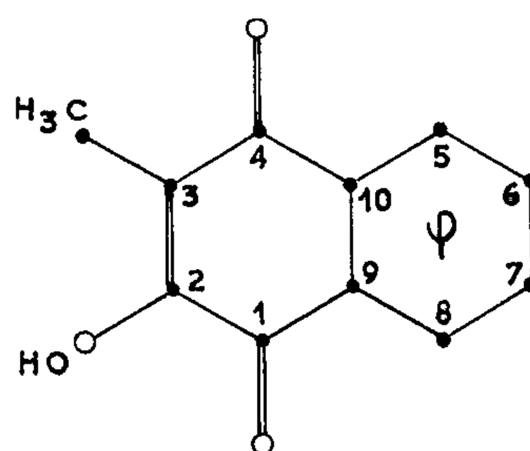
(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) M. C. Marignac, *Ann. Chim. Phys.*, 60, 1860, p. 239.
(2) D. Grandjean, J. P. Wendling, R. Strosser et R. Weiss, *Bull. Soc. franç. Min. et Cristall.*, 86, 1963, p. 424.
(3) *Tables internationales de Cristallographie*, 2.
(4) Beevers et Robertson, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 164.
(5) *Tables internationales de Cristallographie*, 1.
(6) C. Anderson et O. Hassel, *Z. phys. Chem.*, 123, 1926, p. 151.
(7) M. F. A. Dove, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3722.

(*Laboratoire de Chimie minérale structurale, Institut de Chimie, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure d'une vitamine K de synthèse, le phtiocol.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

L'hydroxy-2 méthyl-3 naphtoquinone-1.4 ou phtiocol de formule chimique $C_{11}O_3H_8$ cristallise dans le système monoclinique.



Les paramètres de la maille sont :

$$a = 11,85 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 4,85 \pm 0,02 \text{ Å} \quad c = 7,71 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 90°30', \quad V = 443 \text{ Å}^3.$$

Densité calculée : 1,41.

Nombre de molécules par maille : 2.

Groupe de symétrie : $P\,2_1$.

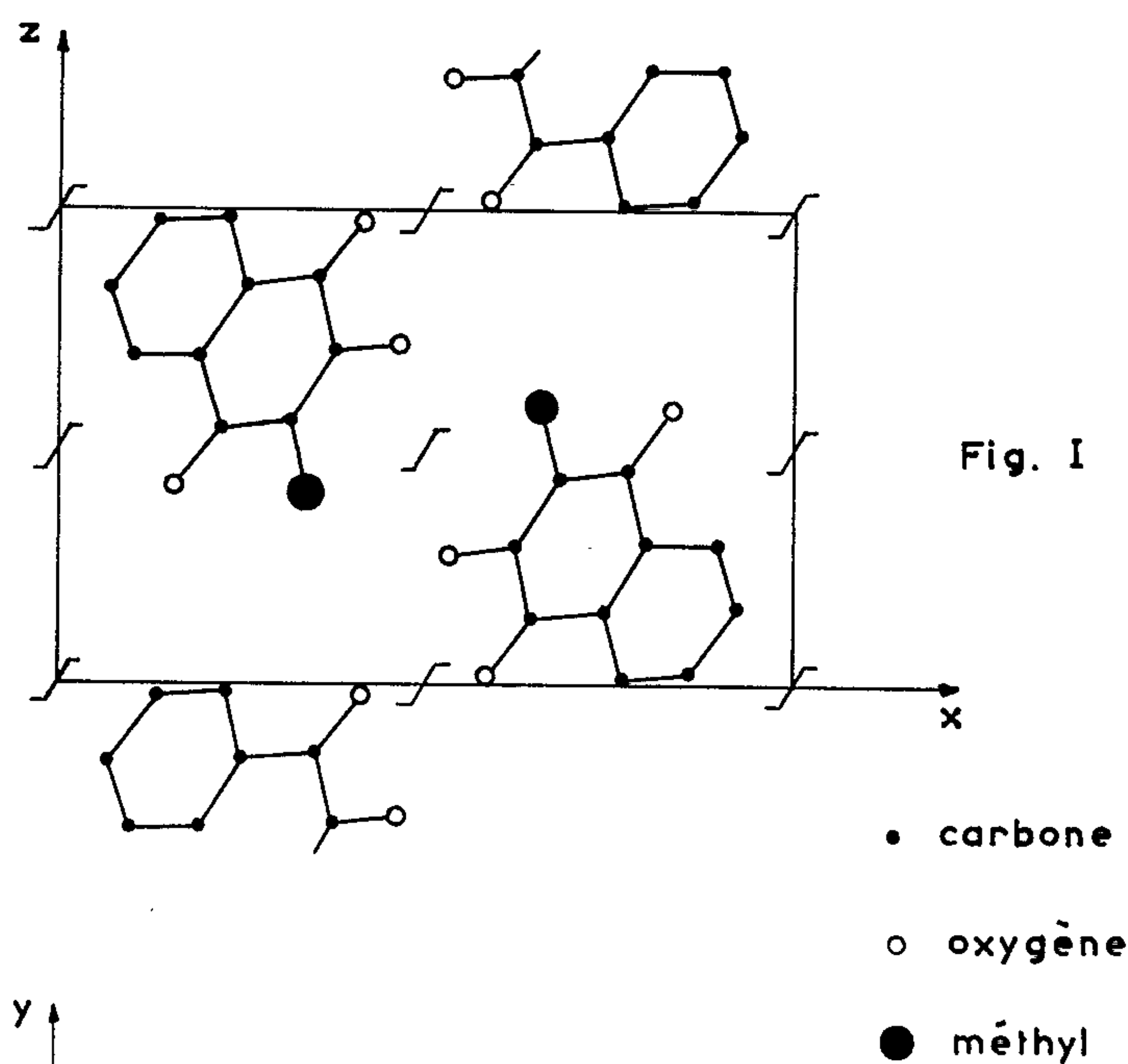
Les intensités diffractées ont été mesurées par comparaison visuelle sur rétigrammes de De Jong.

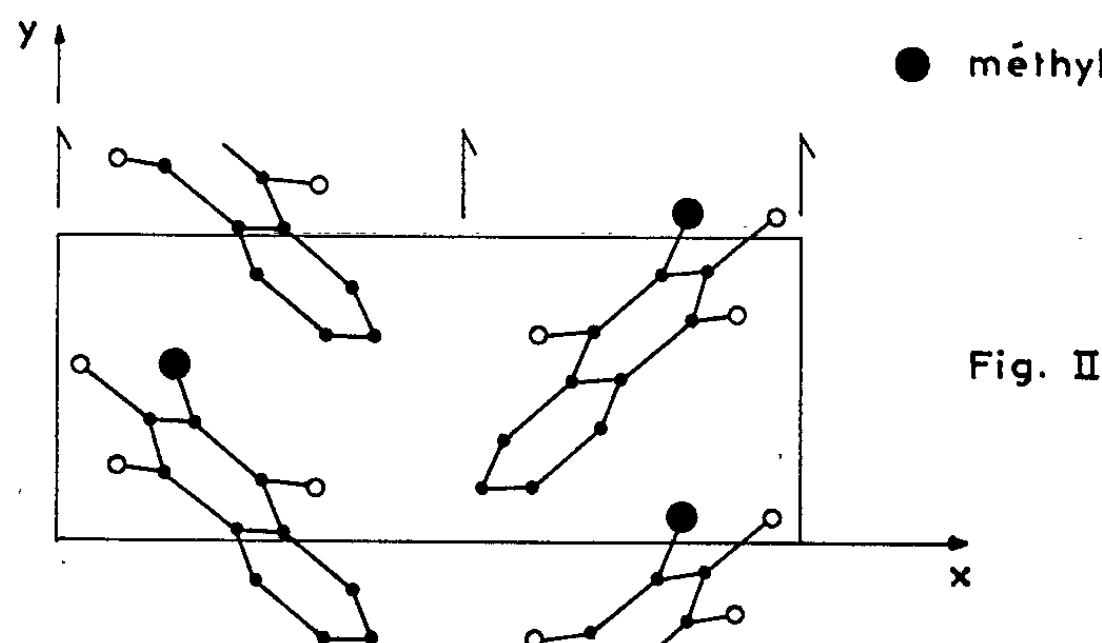
La structure a été déterminée par l'étude de la fonction de Patterson et affinée automatiquement par la méthode des moindres carrés sur ordinateur I. B. M. 1620. L'affinement a porté sur 535 plans indépendants de l'espace réciproque et a donné pour facteur de reliabilité R = 0,13.

Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique sont les suivants :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B_i.
C_1	0,145	0,216	0,142	2,6
C_2	0,124	0,391	0,297	2,9
C_3	0,185	0,379	0,444	3,2
C_4	0,280	0,188	0,456	3,3
C_5	0,402	−0,163	0,306	4,7
C_6	0,424	−0,323	0,166	4,9
C_7	0,361	−0,311	0,023	5,1
C_8	0,267	−0,135	0,012	4,4
C_9	0,243	0,028	0,154	3,3
C_{10}	0,308	0,013	0,301	3,4
$C_{11}(H_3)$	0,160	0,556	0,599	4,7
O_1	0,084	0,234	0,017	4,4
$O_2(H)$	0,037	0,573	0,279	4,4
O_4	0,337	0,173	0,591	4,6

Les figures 1 et 2 représentent les projections (010) et (100) de la structure.





L'étude de ce composé qui est une vitamine K très active est actuellement poursuivie afin de localiser les atomes d'hydrogène et de préciser certaines particularités moléculaires (tautomérie, chélation) et extramoléculaires (liaisons hydrogène, liaisons de Van der Waals).

(*) Séance du 8 mars 1965.

(Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, 351, Cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation, études cristallines et magnétiques du manganite de nickel* $NiMn_2O_4$. Note (*) de MM. **Gérard Villers** et **Robert Buhl**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie la réaction entre les oxydes de nickel et de manganèse, on en déduit une préparation du manganite de nickel $NiMn_2O_4$. On décrit, suivant les traitements thermiques, les propriétés cristallines et magnétiques obtenues.

La préparation du manganite de nickel pur a toujours été considérée comme délicate par les auteurs qui ont, en général, étudié les systèmes mixtes tels que $Ni_{(1-x)}Mn_{(2+x)}O_4$ (1) ou $(NiFe_2O_4)_{(1-x)} + (NiMn_2O_4)_x$ (2) plutôt que les propriétés physiques du manganite de nickel pur. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude détaillée de la réaction entre les oxydes de nickel et de manganèse.

Les oxydes de base sont : l'oxyde de nickel NiO et un mélange d'oxydes de manganèse Mn_2O_3 et Mn_3O_4 dont la composition exacte a été déterminée par analyse chimique, soit $MnO_{1,373}$.

Ces oxydes sont mélangés en proportion stœchiométrique, broyés en milieu aqueux, séchés, tamisés et matricés en pastilles.

La réaction à l'état solide s'effectue dans le creuset en platine d'une thermobalance à atmosphère contrôlée enregistrant la courbe de variation de poids de l'échantillon en fonction du temps. Le four est équipé d'un programmateur température-temps; par suite, on en déduit la courbe représentant la variation de poids en fonction de la température.

L'oxyde de manganèse employé étant sous-oxydé par rapport à Mn_2O_3 le choix d'une circulation d'oxygène pur s'est imposé.

Une courbe thermogravimétrique typique est donnée figure 1. Elle correspond à une vitesse de chauffe linéaire de 300°/h, puis à un palier de 2 h à 1350°C et finalement à un refroidissement de 60°/h environ.

Cette courbe peut se décomposer comme suit :

a. évaporation des substances volatiles;

b. oxydation rapide jusqu'à 760°C où le minimum représente, dans les conditions de l'expérience, une composition globale Mn_2O_3-NiO;

c. réduction rapide jusqu'à 920°C;

d. réoxydation lente jusqu'à 980°C;

e. réduction rapide jusqu'à 1350°C, qui se poursuit durant le palier et se trouve compensée par une réoxydation au cours du refroidissement.

La température de 760°C ne correspond pas à la formation de $NiMn_2O_4$ pur; effectivement, en laissant séjourner à cette température, l'oxydation continue lentement et au bout de plusieurs jours, on a remarqué qu'elle n'était pas encore terminée. L'analyse aux rayons X du produit obtenu montre qu'il s'agit d'un mélange comprenant $NiMn_2O_4$, Mn_2O_3 et $MnNiO_3$.

Par contre, en stabilisant la température dans le domaine *d*, c'est-à-dire entre 920 et 980°C, celle-ci se poursuit en régime isotherme mais sa vitesse est faible. Le maximum de rapidité est obtenu pour une température de 940°C, valeur assez critique car un écart de plus de 5°C ralentit considérablement la réaction. On aboutit finalement au composé de formule globale $NiMn_2O_4$. La durée du palier nécessaire à l'homogénéisation et la cristallisation parfaites du matériau est de l'ordre de 3 jours.

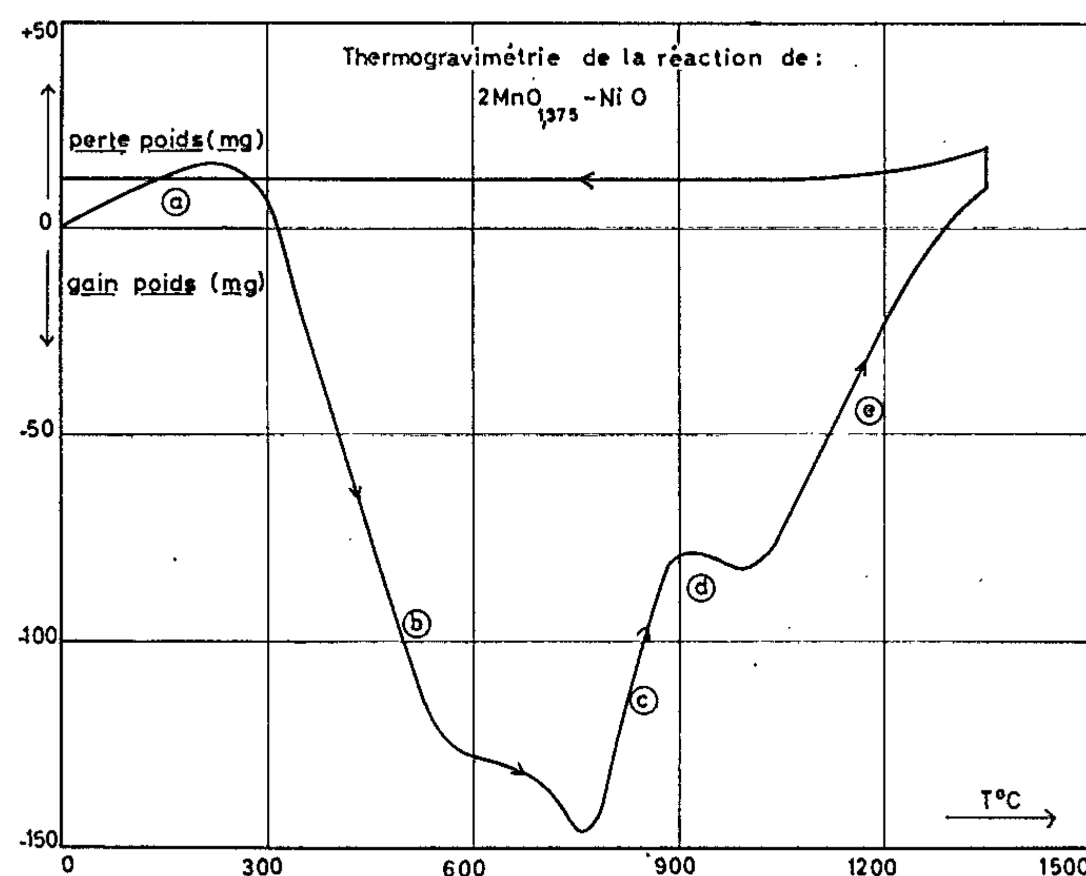


Fig. 1.

Le palier terminé, des trempes depuis différentes températures ont été effectuées :

1° de 940°C;

2° refroidissement lent jusqu'à 850°C, palier de 12 h à cette température, puis trempe à l'eau et, de la même façon pour les trempes à 750, 650, ... jusqu'à 350°C, le dernier traitement correspond à un refroidissement de 940°C à l'ambiante en 6 jours. L'effet de ces différents traitements thermiques sur les propriétés cristallines et magnétiques est, comme nous le verrons, très important.

L'analyse aux rayons X et par micrographie montre que tous les échantillons sont constitués d'une phase unique cubique de type spinelle dont le diagramme Debye-Scherrer, obtenu avec la raie K_α du fer, correspond bien à celui de $NiMn_2O_4$ déjà décrit par Sinha, Sanjana et Biswas ([3]). Malheureusement, les rayons X ne permettent pas de déterminer le taux d'inversion de ce spinelle, les facteurs de diffusion du manganèse et du nickel étant trop voisins. La diffraction des neutrons pourra apporter ce renseignement, le cas de ces deux ions étant ici très favorable. Cette étude est actuellement en cours avec la collaboration du Service de M. Herpin au Centre d'Études nucléaires de Saclay.

Le paramètre a de la maille cubique est une fonction de la température de trempe comme le tableau ci-dessous le montre, cette diminution de a pourrait s'expliquer par la variation du taux d'inversion.

Trempé à.....	940°.	850°.	750°.	650°.	550°.	450°.	350°.	Refroidissement lent.
a Å ± 0,002...	8,399	8,398	8,397	8,395	8,394	8,393	8,390	8,388

Les propriétés magnétiques sont également extrêmement sensibles à l'influence de la température de trempe.

Les températures θ_f(°K) de Curie de ces matériaux se situent toutes au-dessous de l'ambiante et il a fallu mettre au point un appareil permettant des mesures de températures de Curie depuis 20,4°K [4]. Celles-ci varient de façon régulière quand on passe de l'échantillon refroidi lentement (θ_f = 113°K) à celui trempé à 940°C (162°K) (*fig.* 2).

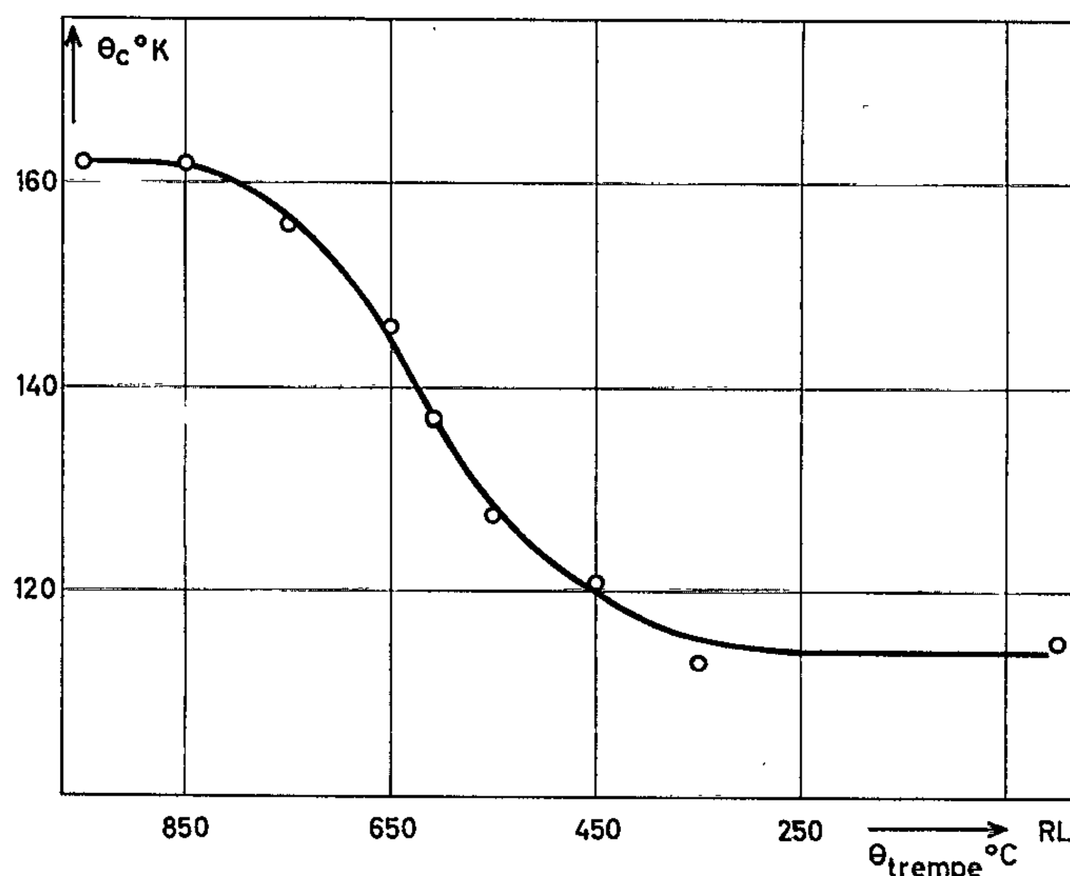


Fig. 2.

La figure 3 représente, pour cette série d'échantillons, les courbes d'aimantation à 4,2°K; on remarque que les manganites trempés à haute température (> 650°C) ont un moment magnétique faible, inférieur à 0,5 μ_B par molécule alors que ceux trempés à basses températures possèdent des moments beaucoup plus élevés pour atteindre un maximum avec l'échantillon refroidi lentement : 1,75 μ_B par molécule.

La forme de la courbe d'aimantation est elle-même très différente : de type métamagnétique quand la trempe est effectuée à haute température, puis du type ferrimagnétique pour les températures de trempe plus basses.

On a remarqué également une différence sensible dans la valeur du champ coercitif annulant l'intensité d'aimantation qui, pratiquement nulle, pour les échantillons trempés à basses températures et refroidis

lentement, devient relativement importante, de l'ordre de 3 000 Oe à 4,2°K, pour le manganite trempé à 940°C.

Le modèle de structure magnétique proposé par Boucher (5) permettra peut-être de donner une interprétation de nos résultats.

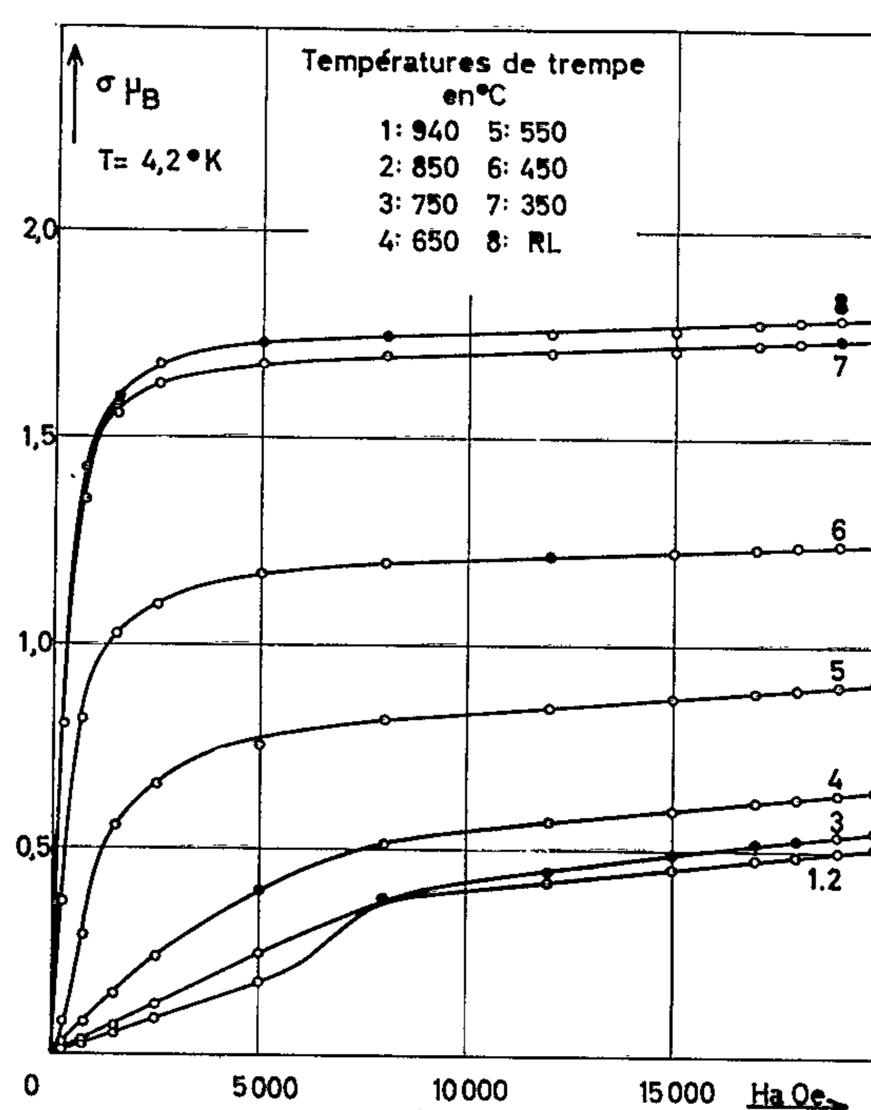


Fig. 3.

De semblables préparations ont été mises au point pour d'autres manganites simples et mixtes (Cu, Co et Zn), et l'étude de leurs propriétés fera l'objet de communications ultérieures.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) E. G. LARSON, R. J. ARNOTT et D. G. WICKHAM, *J. Phys. Chem. Soc.*, 23, 1962, p. 1771.

(2) P. K. BALTZER et J. G. WHITE, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 445.

(3) A. P. B. SINHA, N. R. SANJANA et A. B. BISWAS, *Acta Crystal.*, 10, 1957, p. 439.

(4) G. VILLERS et R. BUHL, *J. Phys.* (à paraître).

(5) B. BOUCHER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 897.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système molybdène-vanadium-oxygène.* Note (*)
de MM. **Gabriel Tridot, Joseph Tudo,** Mme **Geneviève Leman-Delcour,** et M. **Michel Nolf,** présentée par M. Georges Champetier.

La réduction par l'hydrogène du composé MoO_8V_2 débute vers 400°C, et conduit entre 550 et 600°C aux phases MoO_2 et V_2O_3 puis, à celles de Mo et V_2O_3, à partir de 700°C. En présence d'anhydride sulfureux le mélange MoO_3 et V_2O_5 donne à 650°C la phase MoO_5V, qui se retrouve par réaction à l'état solide entre MoO_3 et VO_2. La réduction de ce composé par l'hydrogène aboutit à 800°C au mélange des phases Mo et V_2O_3; sous oxygène, il évolue directement en MoO_8V_2 et MoO_3 obtenus dès 570°C.

Dans l'étude du système MoO_3-V_2O_5, Magnéli [(1), (2)] a prouvé expérimentalement l'existence du composé MoO_8V_2 en chauffant pendant 48 h à 700° des mélanges de MoO_3 et V_2O_5, en proportions variables, en tubes scellés sous vide. L'examen cristallographique révèle la présence d'une nouvelle phase pure, pour la composition 1 MoO_3-1 V_2O_5 : Magnéli lui attribue la formule MoO_8V_2. De même, l'établissement du diagramme solide-liquide du système V_2O_5-MoO_3 montre l'existence de ce composé (3).

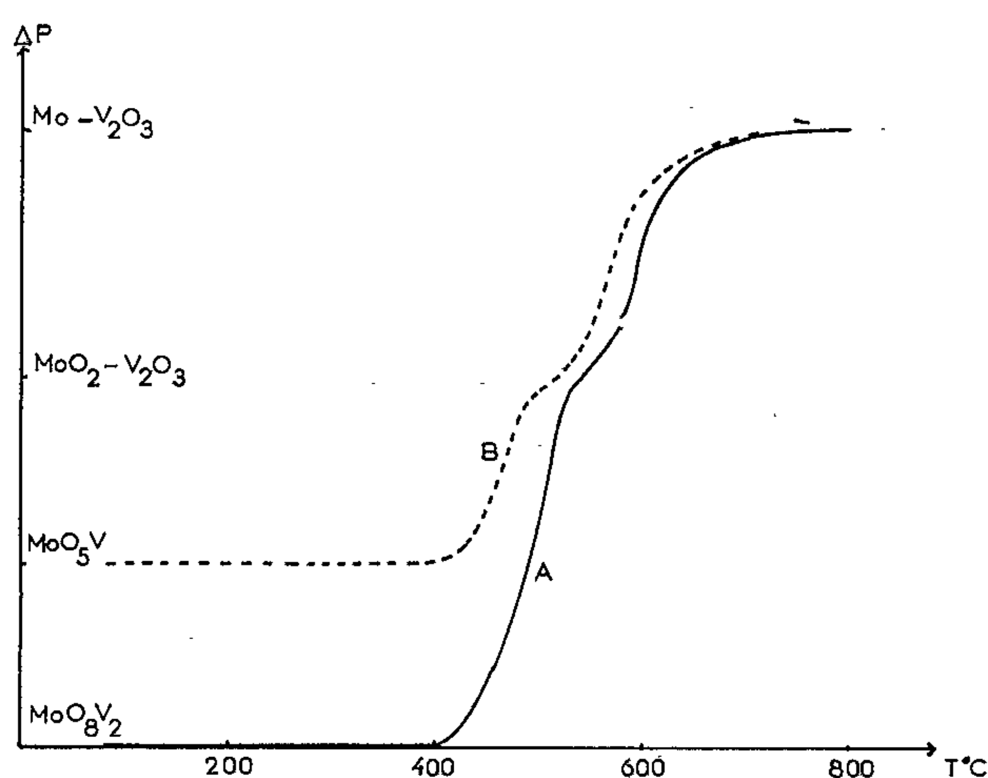
Pour préciser la méthode de préparation indiquée ci-dessus, nous avons suivi par analyse thermique différentielle, l'évolution sous vide d'un mélange équimoléculaire MoO_3-V_2O_5. La courbe révèle la présence de deux phénomènes endothermiques; le premier à 615°C, doit être attribué à la formation de la phase MoO_8V_2, comme le confirme d'ailleurs un examen radiocristallographique, le deuxième, vers 630°C, réversible, caractérise la fusion du composé. Il semblait donc logique de pouvoir envisager la possibilité d'obtenir la phase MoO_8V_2 avant fusion, ceci a été confirmé expérimentalement par chauffage à 620° pendant 48 h du mélange équimoléculaire en tubes scellés sous vide.

Le dépouillement du cliché de poudre, obtenu pour la radiation K_α du cuivre, est indiqué ci-dessous, les intensités relatives étant calculées par microdensitométrie :

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d*(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d*(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
4,834	25	2,684	30	1,791	5
4,100	60	2,637	40	1,741	5
3,552	100	2,045	5	1,690	5
3,424	10	1,942	5	1,653	25
3,230	35	1,932	5	1,585	5
3,211	35	1,922	5	1,574	15
3,146	15	1,806	50		

La figure A reproduit la courbe obtenue, à la thermobalance Ugine-Eyraud, pour un programme de chauffage de 100°/h, par réduction à l'hydrogène sec et désoxygéné, de MoO_8V_2. La réaction débute vers 400°C,

et à 700°C la perte totale de 23,9 % doit être attribuée à la transformation de MoO_8V_2 en V_2O_3 et Mo (perte théorique = 24,5 % qu'il faut diminuer si l'on fait intervenir la non-stœchiométrie des phases). Un examen cristallographique confirme leur existence. Le palier entre 550 et 600°C est atteint après une perte de 14,2 % correspondant au passage de MoO_8V_2 aux phases V_2O_3 et MoO_2. Il faut remarquer que la réduction du mélange $MoO_3 + V_2O_5$ donne une courbe thermopondérale identique, la réaction commençant 20 à 30°C plus bas. L'hydrogène conduit donc à une dégradation de la phase MoO_8V_2 en ses oxydes constituants qui sont immédiatement réduits.



La réduction du mélange MoO_3-V_2O_5 par l'anhydride sulfureux à 600°C fait apparaître la phase VO_2 et une phase nouvelle qui n'est ni un oxyde de vanadium, ni un oxyde de molybdène. A l'examen cristallographique seules les raies nouvelles apparaissent pour des mélanges dans les proportions 2 MoO_3-1 V_2O_5.

La réduction, suivie par pesées discontinues, est faite dans un tube de silice, un dispositif expérimental permettant de purger rapidement puis d'introduire le tube dans le four réglé à la température convenable. A 500°C, l'hémipentoxyde de vanadium V_2O_5 est seul réduit en VO_2 alors que le trioxyde de molybdène MoO_3 ne semble pas évoluer comme le montre un examen radiocristallographique. A 540°C, il y a réduction des deux oxydes en VO_2 et MoO_2 qui ne se combinent pas, même après 300 h de contact. Il faut remarquer qu'à cette température si V_2O_5 seul évolue bien en VO_2, MoO_3 seul au contraire ne donne MoO_2 qu'après des temps beaucoup plus longs : la présence d'oxyde de vanadium catalyse donc sa transformation en oxyde inférieur.

Dans une nouvelle opération, le mélange laissé 15 h sous anhydride sulfureux à 500°C (la variation de masse correspondant au passage à $MoO_3 + VO_2$) est ensuite porté jusqu'à 650° suivant un programme de chauffage de 60°/h. Le poids reste alors constant et l'examen radio-

cristallographique montre le système de raies nouvelles rencontré dans l'étude de la réduction du mélange $2\,MoO_3 + V_2O_5$. La formule serait MoO_5V. Il faut cependant constater que sous SO_2 il est assez difficile d'obtenir le composé pur : suivant le temps de contact et la température il peut être plus ou moins souillé de VO_2, MoO_3 et même MoO_2. De même, la combinaison directe MoO_3 et VO_2, dans ces mêmes conditions est très difficile, VO_2 étant moins réactif que celui préparé directement dans le mélange à partir de V_2O_5.

Pour vérifier la formule du composé une série de mélanges MoO_3-VO_2 est préparée en tubes de silice scellés sous vide. Par chauffage à 700° pendant 48 h le composé est pur si les proportions sont équimoléculaires. Autour de cette composition les raies de VO_2 ou de MoO_3 apparaissent suivant l'excès de l'oxyde. Il faut donc admettre la formule MoO_3, VO_2 ou MoO_5V. A 600°, après 24 h, un examen radiocristallographique indique la présence des phases VO_2, V_6O_{13}, MoO_3, Mo_9O_{26}, les raies de MoO_5V n'étant observées qu'après un temps plus long. Le mécanisme de formation semble donc être assez complexe et fait intervenir vraisemblablement de multiples réactions d'oxydoréduction. Sa préparation par chauffage sous vide du mélange VO_2 et MoO_3 a été envisagée, mais le produit n'est pas pur, MoO_3 étant instable sous vide à partir de 600°.

Les raies principales repérées par leur distance réticulaire (mesurée en angströms) et leur intensité relative sont :

d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
4,566	35	2,090	5	1,683	5
4,267	30	2,049	20	1,665	45
3,577	45	2,026	5	1,574	10
3,302	100	1,957	15	1,540	5
3,148	100	1,939	30	1,499	5
2,612	35	1,875	80	1,477	35
2,431	15	1,791	5	1,461	35
2,338	50	1,713	5		

La courbe gravimétrique de réduction de MoO_5V par l'hydrogène pur et sec est reproduite sur la figure B, pour un programme de chauffage de 100°/h. La réduction débute vers 420°C et comme pour MoO_8V_2, le stade final est, à 750°, le mélange des phases Mo et V_2O_3. Le palier intermédiaire entre 500 et 570° correspond d'après les variations de masse au mélange $2\,MoO_2$ et V_2O_3. Cependant les études radiocristallographiques n'indiquent que la phase MoO_2, des essais de recristallisation étant restés négatifs. Il faut alors envisager la présence de V_2O_3 amorphe ou d'un composé également amorphe de formule MoO_5V_2. L'oxydation de MoO_5V par l'oxygène pur et sec débute vers 420° pour donner directement à 570°C $MoO_8V_2 + MoO_3$. L'étude de la structure de MoO_5V permettra sans doute d'expliquer ce passage direct de MoO_5V en MoO_8V_2.

En conclusion, la phase MoO_8V_2 a pu être obtenue avant fusion par chauffage en tubes scellés du mélange MoO_3-V_2O_5 à 620°C pendant 48 h. La réduction par l'hydrogène de MoO_8V_2 conduit à 700°C aux phases V_2O_3 et Mo, après passage, entre 550 et 600°, par le mélange V_2O_3 et MoO_2. La réduction par l'anhydride sulfureux du mélange $2\,MoO_3 + 1\,V_2O_5$ conduit à 650° à la phase nouvelle MoO_5V. Cette phase se forme également à 700° à partir du mélange MoO-$_3VO_2$ chauffé 48 h, en tubes scellés sous vide. Sa réduction par l'hydrogène aboutit à 800° aux phases Mo et V_2O_3, après passage vers 550° par un composé dans lequel apparaît MoO_2 sans qu'il soit possible actuellement de préciser si le V_2O_3 est amorphe ou s'il existe lié au molybdène dans une phase non identifiée. Sous oxygène MoO_5V évolue pour donner directement vers 570° un mélange de MoO_3 et MoO_8V_2.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) Magnéli et Oughton, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 581.
(2) Magnéli et Blomberg, *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 585.
(3) N. Strupler et Morette, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1971.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée de la Faculté des Sciences,*
104, *rue Jeanne-d'Arc, Lille, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'esters et d'acides α-éthyléniques α-halogénés par transposition allylique d'halogénovinylcarbinols.* Note (*) de MM. **Maurice Le Corre** et **Émile Levas**, présentée par M. Marcel Delépine.

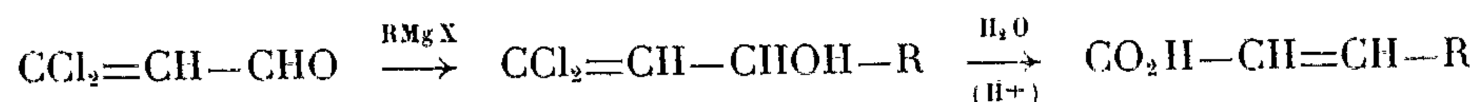
Étude de la transposition en milieu acide de quelques alcools $CCl_2=CX-CHOH-R$ et des alcools Ar—O—CCl=CX—CHOH—R préparés à partir de $CCl_2=CX-CHO$ (X = Cl ou Br). Ces derniers mènent avec en général d'assez bons rendements aux esters $R-CH=CX-CO_2Ar$. Préparation d'acides polyinsaturés



$$R-CH=CH-CH=CX-CO_2H \quad \text{et} \quad R-C\equiv C-CH=CX-CO_2H$$

et de la phényl-5 chloro-3 pyrone-2.

Il est possible de préparer des acides α-éthyléniques à partir de la dichloracroléine par transposition allylique en milieu acide de dichlorocarbinols secondaires,



$$CCl_2=CH-CHO \xrightarrow{RMgX} CCl_2=CH-CHOH-R \xrightarrow[(H^+)]{H_2O} CO_2H-CH=CH-R$$

lorsque le radical R est aromatique ([1]) ou acétylénique ([2]), les alcools à radical saturé restant inaltérés dans ces conditions ([3]).

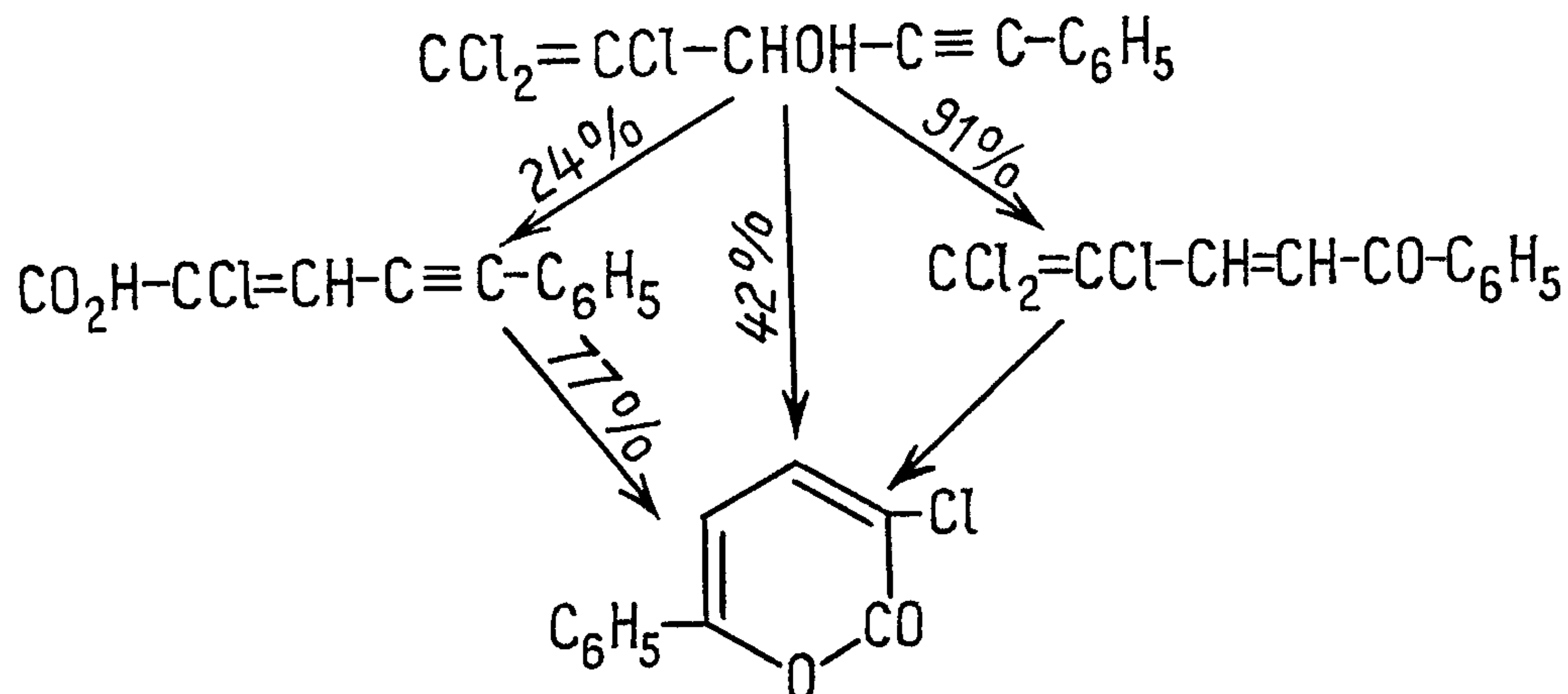
En vue de préparer des acides α-éthyléniques α-halogénés, nous avons étudié l'extension de cette méthode aux trihalogénoacroléines, puis mis au point une méthode indirecte qui, bien qu'utilisant les mêmes matières premières, s'est révélée beaucoup plus générale.

1. Méthode directe :



$$CCl_2=CX-CHO \xrightarrow{RMgX} CCl_2=CX-CHOH-R \longrightarrow CO_2H-CX=CH-R$$

a. Radical R *aromatique :* Zakharkin ([3]) avait déjà montré que la transposition de l'alcool trichloré $CCl_2=CCl-CHOH-C_6H_5$ était beaucoup plus difficile que celle de l'analogue dichloré et nécessitait un temps de

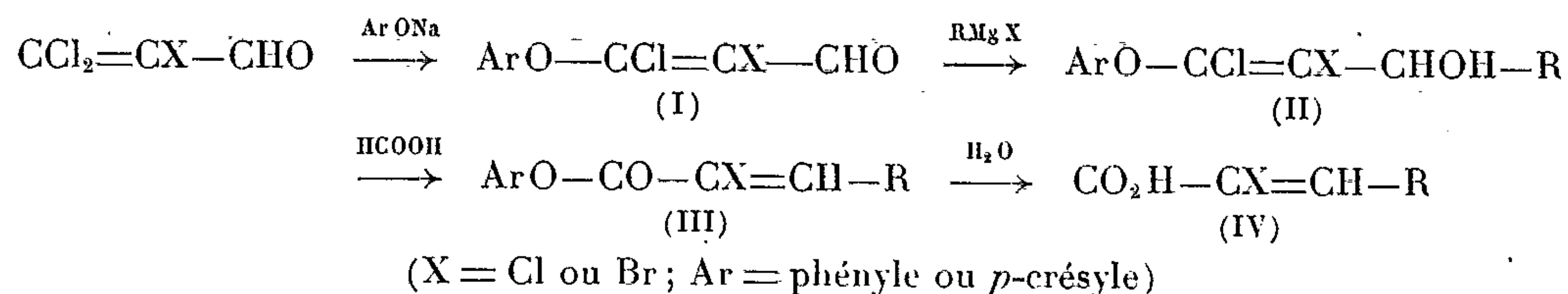


chauffage de 25 h avec un mélange d'acide acétique et de HCl (au lieu de 30 à 40 mn) pour obtenir un taux de transformation de 75 %. De même, à partir de $CCl_2{=}CBr{-}CHO$, nous avons pu obtenir l'acide bromocinnamique (Rdt 16 % après 16 h de chauffage).

b. Radical R *acétylénique :* Nous avons pu avec succès transposer l'alcool $CCl_2{=}CCl{-}CHOH{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5$. Comme en série dichlorée [(2), (4)], il est possible d'obtenir selon les conditions un acide (hydrolyse par H_2SO_4 dans le dioxanne), une cétone ou une pyrone (chauffage avec HCl et l'acide acétique pendant 15 mn ou 17 h respectivement).

c. Radical R *saturé :* Comme on pouvait le prévoir, les essais de transposition en acides des alcools trichlorés $R = C_2H_5$ et $R = n\text{-}C_4H_9$ ont échoué.

2. Méthode indirecte. — Elle utilise comme intermédiaire les phénoxyacroléines dont nous avons récemment décrit la préparation et quelques propriétés (5) et est applicable quelle que soit la nature du radical R introduit par synthèse magnésienne (saturé, éthylénique, acétylénique ou aromatique) :



L'emploi de magnésiens vinyliques ou acétyléniques permet ainsi de préparer les acides polyinsaturés $R{-}CH{=}CH{-}CH{=}CX{-}CO_2H$ et $R{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CX{-}CO_2H$. On remarquera que les phénoxydihalogénoacroléines (I) réagissent normalement avec les magnésiens, à la différence de la phénoxyacroléine $C_6H_5{-}O{-}CH{=}CH{-}CHO$ qui conduit, d'après un travail récent (7), à des aldéhydes α-éthyléniques.

Les alcools (II) sont peu stables : seuls les dérivés $R = C_2H_5$, $X = Cl$, peuvent être distillés; tous les autres se décomposent lentement à la température ordinaire et rapidement à une température comprise entre 60 et 130° selon le cas en un mélange où prédomine l'ester (III). Cette transposition des alcools (II) en esters (III) est réalisée avec de bien meilleurs rendements par simple dissolution à température ordinaire de l'alcool brut (obtenu en éliminant simplement sous pression réduite le solvant utilisé pour la réaction magnésienne) dans de l'acide formique (2 à 3 ml par gramme d'alcool) : la réaction est pratiquement instantanée et s'accompagne d'un dégagement gazeux qui a été analysé dans le cas de $CH_3{-}C_6H_4{-}O{-}CCl{=}CCl{-}CHOH{-}C_2H_5$: il renfermait 0,88 mole de HCl et 0,55 mole de CO par mole d'alcool. La présence de CO montre que l'acide formique participe, au moins partiellement, à la réaction comme dans le cas de la transposition des phénoxyacroléines en esters β-aldéhydiques (5).

Sauf dans le cas où $R = C_4H_9$ ou vinyle, les esters formés ont pu être séparés à l'état solide, soit directement (esters cinnamiques et acétyléniques), soit après élimination de l'acide formique sous pression réduite, dissolution dans l'alcool et refroidissement entre o et — 20°.

Un échec est à signaler : l'action de $C_6H_5—CH_2—MgCl$ sur la crésoxydichloroacroléine conduit bien à un alcool (d'après le spectre infrarouge du produit brut), mais celui-ci se dissout dans l'acide formique en ne donnant qu'un faible dégagement gazeux et il fut impossible d'isoler l'ester attendu.

Les acides ont été obtenus par saponification ou par hydrolyse chlorhydrique; cette dernière méthode est préférable dans le cas de $R = CH_3$ ou C_2H_5, car elle conduit à des acides plus faciles à purifier.

Caractéristiques des produits obtenus. — Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse de l'un de nous.

1° *Alcools* $CCl_2=CX—CHOH—R$:

R.	X.		É (°/mm).	d_4^t.	n_D^t.
C_2H_5	Cl	$C_5H_7OCl_3$	$87/_{10}$	$1,3888/_{21}$	$1,5072/_{21}$
C_4H_9	Cl	$C_7H_{11}OCl_3$	$112/_{10}$	$1,2643/_{23}$	$1,4970/_{23}$
C_6H_5	Cl	$C_9H_7OCl_3$	$122\text{-}123/_{1,5}$	$1,4221/_{20}$	$1,5812/_{20}$
$C\equiv C—C_6H_5$	Cl	$C_{11}H_7OCl_3$	F 61,5-62°	–	–
C_6H_5	Br	$C_9H_7OCl_2Br$	$131\text{-}132/_{1,5}$	$1,6514/_{20}$	$1,6014/_{20}$

2° *Cétone* $C_6H_5—CO—CH=CH—CCl=CCl_2$, $C_{11}H_7OCl_3$, solide jaune, F (éther de pétrole) 68-69° [litt. 69°,5 ([6])]; dinitro-2.4 phénylhydrazone, F (benzène) 202-203° et 225-228°.

3° *Phényl*-6 *chloro*-3 *pyrone*-2, $C_{11}H_7O_2Cl$, solide jaune pâle, F (heptane) 118-119°.

4° *Alcools* $ArO—CCl=CCl—CHOH—C_2H_5$:

$Ar = C_6H_5$: $C_{11}H_{12}O_2Cl_2$; $É_{0,25}$ 110°; Rdt 68 %;

$Ar =$ *p*-crésyl $C_{12}H_{14}O_2Cl_2$; $É_{0,3}$ 124°; Rdt 66,5 %.

Les autres alcools, non distillables, donnent un spectre infrarouge (déterminé sur le produit brut) en accord avec leur structure.

5° *Esters* $R—CH=CX—CO_2Ar$ (Rdt par rapport à la phénoxyacroléine de départ) :

Ar	X.			Rdt (%).	F (°C).	É (°/mm).
C_6H_5	Cl	C_2H_5	$C_{11}H_{11}O_2Cl$	66	33	$102,5\text{-}103,5/_{0,7}$
	»	C_6H_5	$C_{15}H_{11}O_2Cl$	78	86,5-87	–
p-crésyle	Cl	CH_3	$C_{11}H_{11}O_2Cl$	79	27	$107\text{-}108/_{0,8}$
	»	C_2H_5	$C_{12}H_{13}O_2Cl$	78	33	$118\text{-}119/_{0,9}$
	»	C_4H_9	$C_{14}H_{17}O_2Cl$	60	–	$132\text{-}133/_{0,45}$
	»	$CH_3—CH=CH$	$C_{13}H_{13}O_2Cl$	54	63-64	–
	»	$C_4H_9—C\equiv C$	$C_{16}H_{17}O_2Cl$	86	34-34,5	–
	»	C_6H_5	$C_{16}H_{13}O_2Cl$	76	63-65,5	–
	»	$CH_3OC_6H_4$	$C_{17}H_{15}O_3Cl$	67	90,5-91,5	–
	»	$C_6H_5—C\equiv C$	$C_{18}H_{13}O_2Cl$	86	139-139,5	–
C_6H_5	Br	C_6H_5	$C_{15}H_{11}O_2Br$	85	72-73	–

Les esters crésylés R = n-C_4H_9 et R = vinyle, qu'on ne peut purifier par cristallisation, n'ont pu être obtenus à l'état pur; l'ester R = C_4H_9 bien que distillant sur un intervalle d'un degré, renferme une impureté fortement halogénée (Cl %, trouvé 15,96; théorie 14,04) qui ne gêne cependant pas l'obtention par saponification de l'acide correspondant à l'état pur; l'ester R = vinyle se décompose par chauffage : une distillation rapide, sans colonne, permet cependant d'isoler une fraction $É_{0,5}$ 120-140° de laquelle on a pu isoler après saponification l'acide $CH_2=CH—CH=CCl—CO_2H$ avec un rendement de 32 % par rapport à la crésoxyacroléine de départ.

6° *Acides* $R—CH=CX—CO_2H$. — Les rendements de la saponification ou de l'hydrolyse des esters sont tous compris entre 70 et 88 %.

Les deux formes *cis* et *trans* des acides α-chloro et α-bromocinnamiques sont connues : par notre méthode nous avons obtenu les formes *trans*.

R.	X.		F (°C).	
CH_3	Cl	$C_4H_5O_2Cl$	100,5-101	(eau) (litt. 99)
C_2H_5	»	$C_5H_7O_2Cl$	48,5- 49,5	(heptane)
C_4H_9	»	$C_7H_{11}O_2Cl$	22 -24	(hexane)
$CH_2=CH$	»	$C_5H_5O_2Cl$	118 -119	déc. (hexane)
$CH_3-CH=CH$	»	$C_6H_7O_2Cl$	149 -150	(heptane)
$C_4H_9-C\equiv C$	»	$C_9H_{11}O_2Cl$	72,5- 73,5	(hexane)
C_6H_5	»	$C_9H_7O_2Cl$	140 -141	(hexane) (litt. 139-140)
$CH_3OC_6H_4$	»	$C_{10}H_9O_3Cl$	191 -192	(C_2H_5OH)
$C_6H_5-C\equiv C$	»	$C_{11}H_7O_2Cl$	178,5-179	(toluène)
C_6H_5	Br	$C_9H_7O_2Br$	134 -135	(hexane) (litt. 131-132)

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) A. N. Nesmejanov, R. Kh. Frejdlina et L. I. Zakharkin, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 99. 1954, p. 781.

(2) M. Julia et J. Bullot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3648; *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 1828.

(3) L. I. Zakharkin, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. khim. Nauk*, 1956, p. 313.

(4) M. Julia et J. Bullot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 474; *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 1689 et 1960, p. 23; L. I. Zakharkin et L. P. Sorokina, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. khim. Nauk*, 1958, p. 1445.

(5) M. Le Corre et E. Levas, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1622 et 258, 1964, p. 1833.

(6) A. Roedig et S. Schodel, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 320.

(7) R. Gelin et D. Makula, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5234.

(*Laboratoire de Chimie organique C,*
Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

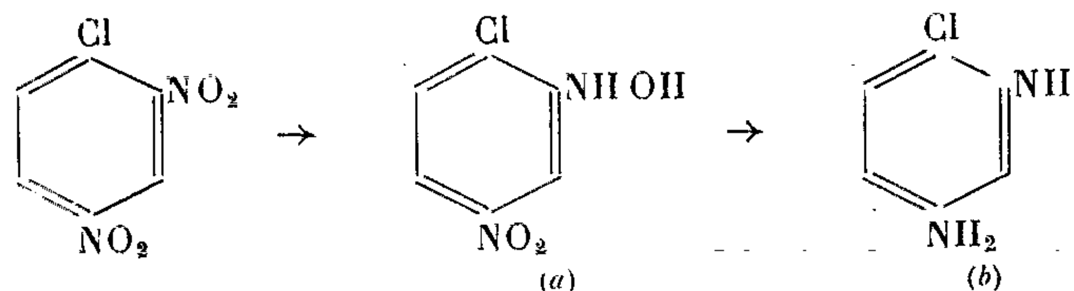
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction sélective à potentiel contrôlé de quelques métadinitrobenzènes substitués.* Note (*) de M. ANDRÉ TALLEC, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme pour le métadinitrobenzène (¹), les groupements nitrés des dinitro-2.4 benzènes substitués peuvent être réduits sélectivement par la méthode d'électrolyse à potentiel contrôlé, en milieu acide et sur cathode de mercure.
La position du groupement nitré qui subit la première réduction est fonction de la nature du substituant.

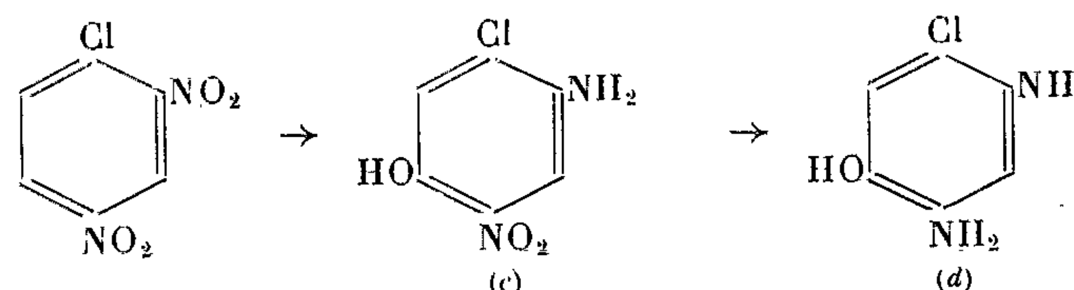
Pour la commodité de l'exposé, nous n'avons pas suivi les règles habituelles de nomenclature, et nous avons toujours donné, dans ce qui suit, le numéro 1 au substituant autre que NO_2.

1. RÉDUCTION DU DINITRO-2.4 CHLORO-1 BENZÈNE. — C'est le groupement nitré situé en ortho du substituant Cl qui est réduit le premier. Les schémas de réduction sont alors :

— à froid :



— à chaud :



Les produits suivants sont obtenus :

a. L'hydroxylamino-2 nitro-4 chlorobenzène : Électrolyte support : H_2SO_4 N-éthanol (1.1); température, 20°C; potentiel de cathode, E (E. C. S.) = — 80 mV. Cette hydroxylamine fond à 118-120°C après recristallisation dans l'eau.

b. Le diamino-2.4 chlorobenzène : H_2SO_4 2N-éthanol (1.1); 20°C; E (E. C. S.) = — 900 mV; cette diamine a été caractérisée par son dérivé dibenzoylé; F 178°C (²).

c. L'amino-2 nitro-4 hydroxy-5 chlorobenzène : H_2SO_4 10N-éthanol (1.1); 80°C; E (E. C. S.) = + 100 mV.

Cet aminophénol fond à 100°C après recristallisation dans l'éther de pétrole; son dérivé O—N dibenzoylé fond à 188°C après recristallisation dans l'acide acétique.

d. Le diamino-2.4 hydroxy-5 chlorobenzène : H_2SO_4 10N; 80°C; E (E. C. S.) = — 250 mV. Il a été caractérisé par son dérivé O—N—N' tribenzoylé qui fond à 218°C après recristallisation dans l'acide acétique.

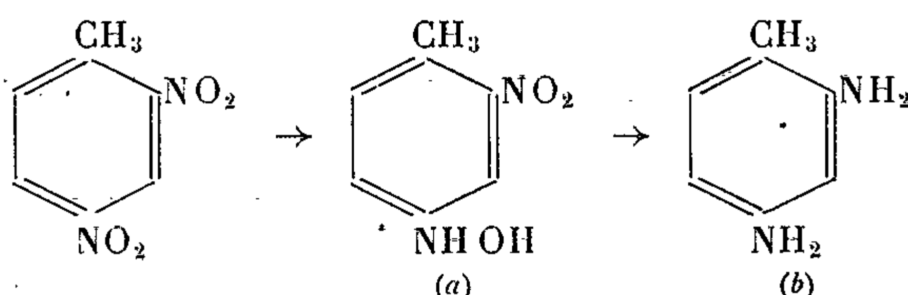
Les structures proposées sont démontrées par les expériences suivantes :

— L'hydroxylamine (*a*) subit la transposition de Gattermann pour conduire à un paraaminophénol (*c*);

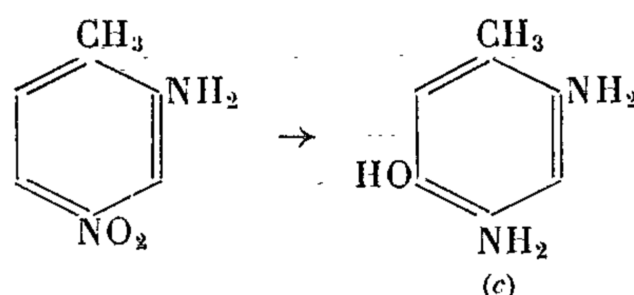
— la dismutation de cette hydroxylamine donne l'amino-2 nitro-4 chlorobenzène, F 118°C ([3]).

2. Réduction du dinitro-2.4 toluène. — Dans ce cas, c'est le groupement nitré situé en para du radical $-CH_3$ qui subit la première réduction; l'hydroxylamine obtenue ne peut alors subir la transposition de Gatterman. On obtient :

— à froid :



— à chaud :



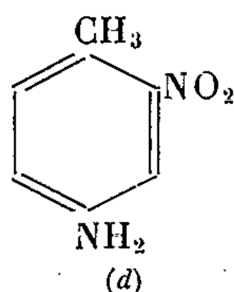
a. Le nitro-2 hydroxylamino-4 toluène : H_2SO_4 N-éthanol (1.2); 20°C; E (E. C. S.) = — 100 mV. Cette hydroxylamine est condensée avec l'aldéhyde benzoïque et l'isobenzaldoxime obtenue fond à 130°C après recristallisation dans l'éthanol. A côté de cette hydroxylamine, on obtient également environ 20 % de dinitro-3.3′ diméthyl-4.4′ azoxybenzène; F 154°C ([4]).

b. Le diamino-2.4 toluène : H_2SO_4 N-éthanol (1.1); 20°C; E (E. C. S.) = — 900 mV. Ce produit a été caractérisé par son dérivé dibenzoylé, F 214°C ([5]).

c. Le diamino-2.4 hydroxy-5 toluène : H_2SO_4 10 N-éthanol (1.1); 80°C; E (E. C. S.) = — 150 mV.

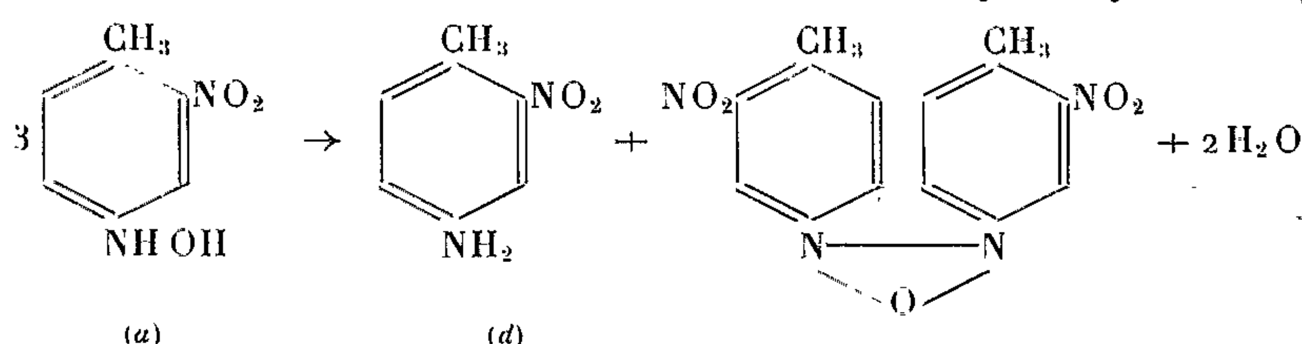
Cet aminophénol a été caractérisé par son dérivé O—N—N′ tribenzoylé, F 232-234°C, après recristallisation dans l'alcool.

d. Signalons qu'il est également possible, dans les conditions suivantes :



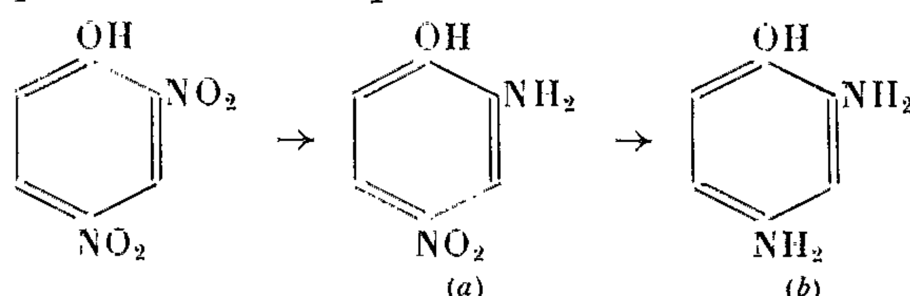
H_2SO_4 10 N-éthanol (1.1); 80°C; E (E. C. S.) = 0 mV, d'obtenir en petite quantité, le nitro-2 amino-4 toluène (*d*) qui a été caractérisé par son dérivé benzoylé; F 174°C ([6]). Cette amine ne doit pas être un produit intermédiaire

de la réduction du dinitro-2.4 toluène en diamino-2.4 hydroxy-5 toluène, car il est très vraisemblable que le groupement nitré en position 2 du dinitro-2.4 toluène est réduit au moins en hydroxylamine avant que le groupement nitré en 4 ne soit réduit en amine. Le nitro-2 amino-4 toluène provient donc plus probablement de la dismutation de l'hydroxylamine (*a*) selon :



Le dinitro-3.3′ diméthyl-4.4′ azoxybenzène est lui-même réductible, au moins partiellement en amine au potentiel considéré.

3. Réduction du dinitro-2.4 phénol. — Du fait de la présence en ortho ou en para de chacun des deux groupements nitrés d'un radical —OH, on ne peut obtenir de réduction en hydroxylamine, chacun des groupements nitrés se réduisant directement en amine. C'est le groupement situé en ortho de —OH, qui se réduit le plus facilement. On obtient alors :



a. L'amino-2 nitro-4 phénol : Caractérisé par son dérivé O—N diacétylé, F 193°C ([7]) et son dérivé O—N dibenzoylé, F 170°C; les conditions opératoires étant les suivantes : H_2SO_4 N - éthanol (1.1); 20°C; E (E. C. S.) = — 80 mV.

b. Le diamino-2.4 phénol : H_2SO_4 2 N - éthanol (1.1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV. Il a été caractérisé par son dérivé O—N—N′ tribenzoylé; F 244°C ([1]).

N. B. — L'étude coulométrique [H_2SO_4 N - éthanol (1.1); 20°C; E (E. C. S.) = — 400 mV] des deux premiers composés dinitrés étudiés ici montre l'existence d'un stade de réduction à huit électrons. Mais les composés correspondants n'ont pu être isolés par suite de leur trop grande instabilité.

(*) Séance du 15 mars 1965.

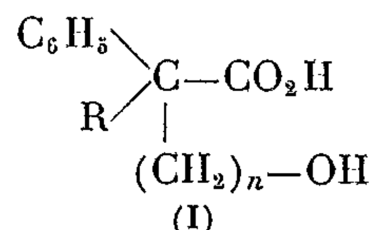
([1]) Tallec et Peltier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 400.
([2]) Morgan, *J. Chem. Soc.*, 77, 1900, p. 1206.
([3]) Lobry de Bruyn, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 36, 1917, p. 136.
([4]) Brand et Zoller, *Berichte*, 40, 1907, p. 3329.
([5]) Muller et Zimmermann, *J. Praklische chemie*, 2, III, 1925, p. 283.
([6]) Bell, *Berichte*, 7, 1874, p. 1504.
([7]) Hewitt et King, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 823.

(*Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides ω-alcools α-phénylés α-substitués.* Note (*) de M. **François Salmon-Legagneur** et Mlle **Monique Le Gall**, présentée par M. Marcel Delépine.

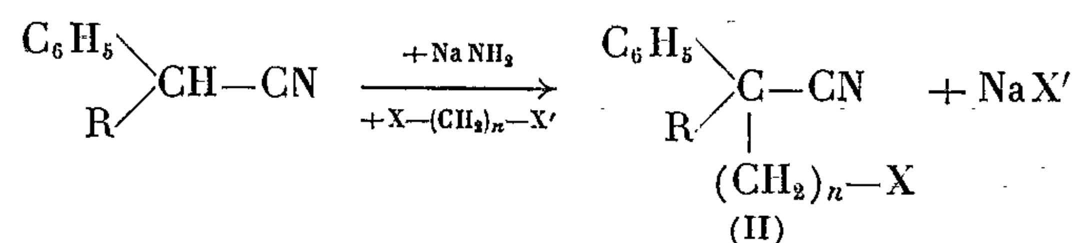
En utilisant la semi-condensation d'un halogénure de polyméthylène sur les dérivés sodés des phénylacétonitriles substitués, les auteurs décrivent une nouvelle méthode de préparation d'acides ω-alcools, qui a pu être appliquée à la synthèse d'acides δ, ε, ζ ou η-alcools α-phénylés α-substitués.

Dans une Note précédente [1] nous avons donné une méthode, basée sur l'utilisation de l'ester benzoïque du brométhanol comme agent de synthèse, et permettant la préparation dans des conditions très acceptables d'acides γ-alcools ou de γ-olides α-phénylés α-substitués. Nous pensions généraliser cette méthode à la préparation d'acides δ, ε, ζ ou η-alcools ou même d'acides ω-alcools de chaîne plus longue du type (I) (avec n quelconque) :



en utilisant les esters benzoïques des homologues supérieurs du brométhanol. Malheureusement les essais faits dans ce sens ne nous ont pas encore donné les résultats escomptés, du moins avec des rendements satisfaisants, et il nous a semblé plus opportun d'essayer un autre procédé d'obtention des acides ω-alcools du type (I).

La matière première de départ est constituée, comme dans le cas de la méthode primitivement proposée, par les phénylacétonitriles monosubstitués, qu'on peut préparer par les procédés classiques [[2], [3]], ou par le diphénylacétonitrile, produit maintenant commercial. L'acétonitrile disubstitué utilisé (0,1 mole) est sodé par 0,1 mole de $NaNH_2$ en milieu benzénique par chauffage à reflux. Après achèvement de la formation du dérivé sodé, le milieu réactionnel contenant ce dernier est mis à refroidir (dans un bain de glace fondante) et additionné de 0,12 mole d'un halogénure (chlorure, chlorobromure ou bromure) de polyméthylène et laissé ainsi au repos pendant un temps suffisamment long (3-4 h). Dans ces conditions, seule une semi-réaction s'établit, pour la plus grande part du produit traité, suivant :



On obtient ainsi avec des rendements très acceptables un nitrile ω-halogéné (II), qu'on sépare par distillation sous vide, avec des rendements qui s'échelonnent d'environ 40 à 80 % dans le meilleur cas (celui de l'utilisation des chlorobromures avec X=Cl et X'=Br).

On trouvera dans le tableau I ci-dessous la liste des 12 nitriles ω-halogénés, la plupart nouveaux, avec leurs points d'ébullition, éventuellement leurs points de fusion, et également l'indication des rendements, par rapport à l'acétonitrile de départ, avec lesquels ils ont été obtenus en envisageant successivement $n = 3$, 4, 5 ou 6 et $R = C_6H_5$, $C_6H_5CH_2$ et C_2H_5.

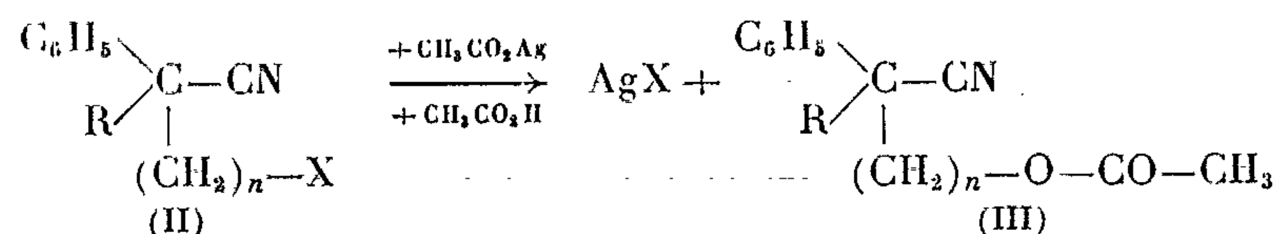
TABLEAU I.

Nitriles ω-halogénés (II).

n.	R.	X.	X'.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Rdt de la condensation (%).
3....	C_6H_5 (*)	Cl	Br	$C_{17}H_{16}NCl$	$174/_1$	94 (6)	79
	$C_6H_5CH_2$	Cl	Br	$C_{18}H_{18}NCl$	$184\text{-}186/_1$	76	64
	C_2H_5	Cl	Br	$C_{13}H_{16}NCl$	$122/_1$	–	56
4.....	C_6H_5 (*)	Cl	Cl	$C_{18}H_{18}NCl$	$186\text{-}187/_1$	50	60
	$C_6H_5CH_2$	Cl	Cl	$C_{19}H_{20}NCl$	$186\text{-}190/_1$	–	40
	C_2H_5	Cl	Cl	$C_{14}H_{18}NCl$	$148\text{-}152/_1$	–	44
5.....	C_6H_5	Br	Br	$C_{19}H_{20}NBr$	$205\text{-}210/_1$	52	48
	$C_6H_5CH_2$	Cl	Cl	$C_{20}H_{22}NCl$	$204\text{-}206/_1$	–	45
	C_2H_5	Cl	Cl	$C_{15}H_{20}NCl$	$195/_1$	–	48
6.....	C_6H_5	Br	Br	$C_{20}H_{22}NBr$	$197\text{-}200/_1$	38	51
	$C_6H_5CH_2$	Br	Br	$C_{21}H_{24}NBr$	$205/_1$	–	45
	C_2H_5	Br	Br	$C_{16}H_{22}NBr$	$195\text{-}197/_1$	–	39

(*) Les deux nitriles ω-halogénés pour $R = C_6H_5$ et $n = 3$ et 4 ont été déjà signalés dans des travaux antérieurs [(4), (6)], mais sans mention d'aucune constante pour le deuxième.

Ces nitriles halogénés (II) sont ensuite mis en solution dans l'acide acétique glacial en présence de la quantité calculée, en léger excès, d'acétate d'argent, CH_3CO_2Ag. Le mélange est chauffé à reflux pendant une centaine d'heures. Après filtration sur verre fritté et évaporation de CH_3CO_2H, il est aisé d'isoler, par distillation sous vide, le nitrile-acétate (III) obtenu suivant :



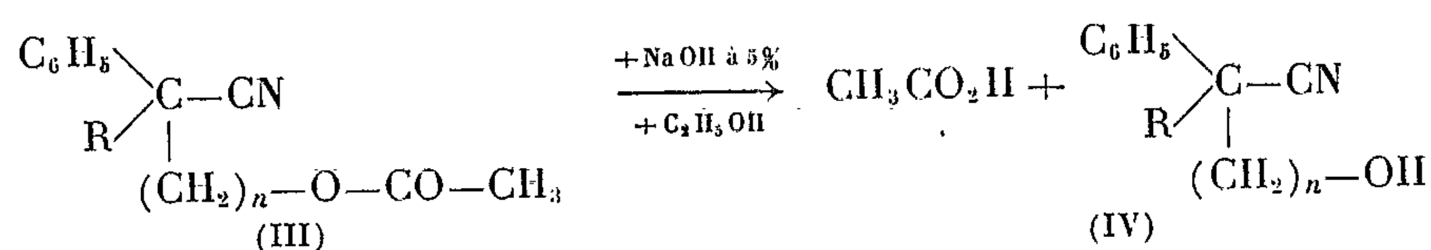
Le tableau II ci-après donne la liste des nitriles-acétates isolés, avec leurs points d'ébullition (et éventuellement leurs points de fusion), et les rendements, calculés à partir du nitrile-halogéné (II), avec lesquels ils ont été obtenus.

TABLEAU II.

Nitriles-acétates (III).

n.	R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Rdt (%).
3	C_6H_5	$C_{19}H_{19}O_2N$	199-200/1	64	75
	$C_6H_5CH_2$	$C_{20}H_{21}O_2N$	180/1	-	71
	C_2H_5	$C_{15}H_{19}O_2N$	132-134/1	-	80
4	C_6H_5	$C_{20}H_{21}O_2N$	252-254/15	60	66
	$C_6H_5CH_2$	$C_{21}H_{23}O_2N$	180-182/1	63	80
	C_2H_5	$C_{16}H_{21}O_2N$	170-174/1	-	70
5	C_6H_5	$C_{21}H_{23}O_2N$	180-185/1	-	83
	$C_6H_5CH_2$	$C_{22}H_{25}O_2N$	197/1	-	82
	C_2H_5	$C_{17}H_{23}O_2N$	195-197/3	-	81
6	C_6H_5	$C_{22}H_{25}O_2N$	212-214/1	-	78
	$C_6H_5CH_2$	$C_{23}H_{27}O_2N$	237-240/1	-	85
	C_2H_5	$C_{18}H_{25}O_2N$	174-176/1	-	75

Les nitriles-acétates (III) peuvent ensuite être traités durant 1 h par la soude alcoolique à 5 % environ, ce qui limite la saponification à la fonction acétate et conduit avec des rendements quasi quantitatifs aux nitriles-alcools (IV) suivant :



On trouvera au tableau III ci-après toutes les indications utiles concernant ces derniers qui, finalement saponifiés par la potasse glycolique jusqu'à cessation de dégagement de NH_3 (100 h environ), puis acidifiés, donnent les acides-alcools (I) répertoriés au tableau IV.

TABLEAU III.

Nitriles-alcools (IV).

n.	R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).
3	C_6H_5	$C_{17}H_{17}ON$	224-226/1
	$C_6H_5CH_2$	$C_{18}H_{19}ON$	208-212/1
	C_2H_5	$C_{13}H_{17}ON$	164-166/1
4	C_6H_5	$C_{18}H_{19}ON$	248-252/1
	$C_6H_5CH_2$	$C_{19}H_{21}ON$	185-187/1
	C_2H_5	$C_{14}H_{19}ON$	147-148/1
5	C_6H_5	$C_{19}H_{21}ON$	178-180/1
	$C_6H_5CH_2$	$C_{20}H_{23}ON$	203-205/1
	C_2H_5	$C_{15}H_{21}ON$	185-187/1
6	$C_6H_5CH_2$	$C_{21}H_{25}ON$	228-230/1
	C_2H_5	$C_{16}H_{23}ON$	187/1

TABLEAU IV.

Acides-alcools (I).

n.	R.	Formule brute.	F (°C).
3	C_6H_5	$C_{17}H_{18}O_3$	125 (5)
	$C_6H_5CH_2$	$C_{18}H_{20}O_3$	154 (inst)
	C_2H_5	$C_{13}H_{18}O_3$	119-120
4	C_6H_5	$C_{18}H_{20}O_3$	108-109
	$C_6H_5CH_2$	$C_{19}H_{22}O_3$	121-122 (inst)
	C_2H_5	$C_{14}H_{20}O_3$	158 (inst)
5	C_6H_5	$C_{19}H_{22}O_3$	156
	$C_6H_5CH_2$	$C_{20}H_{24}O_3$	123
	C_2H_5	$C_{15}H_{22}O_3$	77
6	C_6H_5	$C_{20}H_{24}O_3$	141-142
	$C_6H_5CH_2$	$C_{21}H_{26}O_3$	82
	C_2H_5	$C_{16}H_{24}O_3$	liq.

Il est à noter que les acides δ-alcools (pour lesquels $n = 3$) ont pu être transformés en δ-olides correspondants par chauffage en milieu fortement acide. Enfin, il est clair que les nitriles ω-halogénés (II) que nous avons préparés, s'ils étaient traités par un autre réactif que l'acétate d'argent, pourraient conduire par des réactions appropriées à la formation d'autres acides mixtes ou même de diacides. Nous nous réservons d'indiquer dans des publications ultérieures tout le parti qu'on peut tirer de ces nouveaux dérivés pour l'obtention de composés bifonctionnels.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) F. SALMON-LEGAGNEUR et M. LE GALL, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2457.
(2) F. BODROUX et F. TABOURY, *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 531.
(3) A. HALLER et E. BAUER, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 1581.
(4) D. J. DUPRÉ et coll., *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 500.
(5) F. SALMON-LEGAGNEUR, C. NEVEU et M. DERRIEN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 320.
(6) S. S. KULP, V. B. FISH et N. R. EASTON, *Chem. Abstr.*, 59, 1963, p. 12687.

(*Laboratoire de Chimie organique A, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans la série de l'aza-2 bicyclo-*(2.2.2) *octane* (*isoquinuclidine*). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bégué** et **Marcel Fétizon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La synthèse de dérivés de l'aza-2 bicyclo-(2.2.2) octane comportant un substituant en position 6 est décrite.

Le système aza-2 bicyclo-(2.2.2) octane (isoquinuclidine) (I) est un élément structural caractéristique de quelques alcaloïdes, en particulier ceux du groupe de l'ibogaïne (II) ou de la dioscorine (III).

Jusqu'à présent, la synthèse de l'isoquinuclidine et de ses dérivés n'a fait l'objet que d'un petit nombre de travaux [(1), (2), (3)]. Page et Pinder ont récemment préparé une cétone dans la série de l'isoquinuclidine, et l'ont transformée en dioscorine (4).

Nous avons cherché également à introduire un groupe fonctionnel sur le noyau de l'isoquinuclidine, afin d'étudier une voie d'accès possible à l'ibogaïne. A cet effet, le dérivé (IV) a été préparé. La présence d'un groupe méthoxy en para du méthylène benzylique rend possible l'oxydation en cétone. Toute tentative faite jusqu'à maintenant pour se débarrasser du groupe anisyle par transposition de Beckmann ou oxydation de Baeyer-Villiger a échoué.

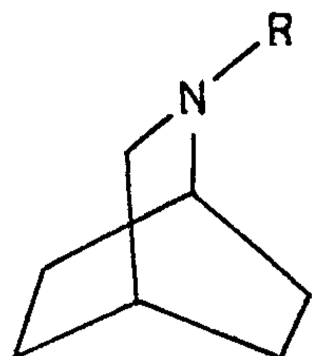
La réduction catalytique du *p*-hydroxybenzoate de méthyle (150°, 180 kg/cm^2, nickel Raney) donne le carbométhoxy-4 cyclohexanol, qui est oxydé en carbométhoxy-4 cyclohexanone (V), déjà bien connue [(5), (6)]. Ce cétoester présente une remarquable inertie vis-à-vis des réactifs usuels d'alcoylation. Toutefois, le bromure d'anisyle réagit avec l'èneamine de (V) dans les conditions de la réaction de Stork (7) en donnant un mélange des deux anisyl-2, carbométhoxy-4 cyclohexanone, où le groupe carbométhoxy est axial ou équatorial. Le dérivé équatorial (VI) ($C_{16}H_{20}O_4$) cristallise : F 62° (benzène-pentane) (8).

Par réduction au borohydrure de sodium, cette cétone fournit un mélange de deux alcools, qui n'ont pu être séparés. Cependant le tosylate équatorial cristallise : F 112°-113° (EtOH). La réaction de ce tosylate équatorial avec l'azoture de sodium dans le diméthylsulfoxyde, typiquement S_{N_2}, s'effectue avec inversion de configuration, en donnant l'azide *axiale* (VII *a*) [(9), (10)]. Par réduction par l'hydrogène en présence de palladium sur charbon (11), on obtient l'aminoester (VII *b*) qui est cyclisé immédiatement par chauffage sous azote à 210-220° pendant cinq minutes, en anisyl-6 isoquinuclidone (VIII), F 115-116° (CCl_4) ($C_{15}H_{19}NO_2$).

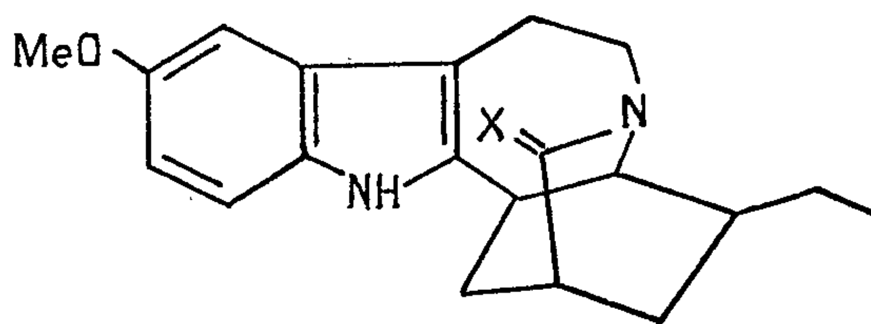
Cette même substance peut être obtenue plus commodément à partir du cétoester (V) par l'intermédiaire de l'oxime correspondante : cette oxime, F 141-142° (MeOH) est réduite par l'hydrogène en présence de

nickel Raney, à 50°, sous 50 atm. Le mélange d'aminoester obtenu est cyclisé dans les mêmes conditions que précédemment : l'aminoester (VII *b*) que ce mélange contient, fournit l'anisyl-6 isoquinuclidone (VIII) avec un rendement de 48 %.

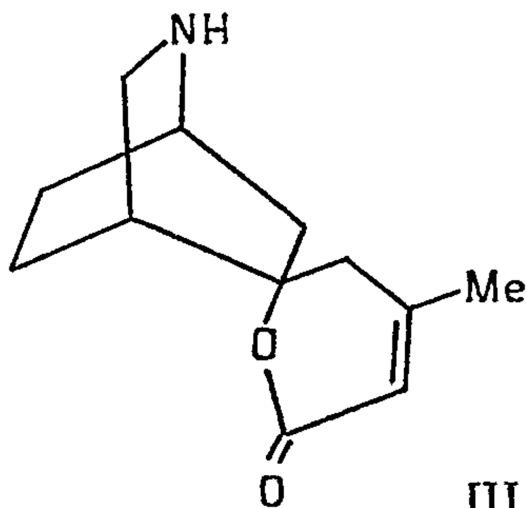
L'hydrure de lithium-aluminium réduit cette isoquinuclidone en anisyl-6 isoquinuclidine ($C_{15}H_{21}NO$) (IX *a*), caractérisée par sa benzamide (IX *b*), F 107°, puis 128° (éther) ($C_{22}H_{25}NO_2$) et son benzyluréthane (IX *c*), F 92-93° (éther) ($C_{23}H_{27}NO_3$).



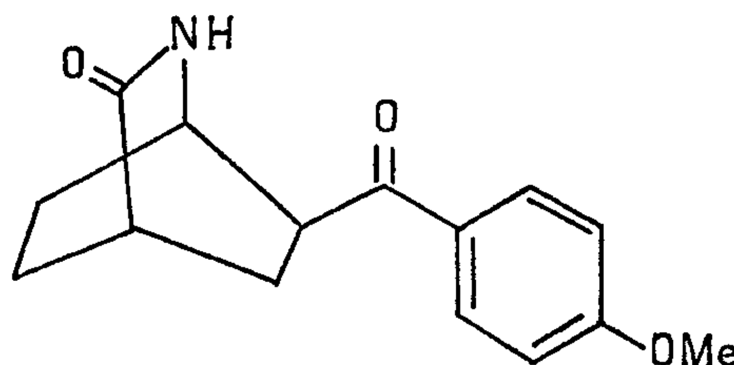
I



II *a* X=H2
b X=O



III



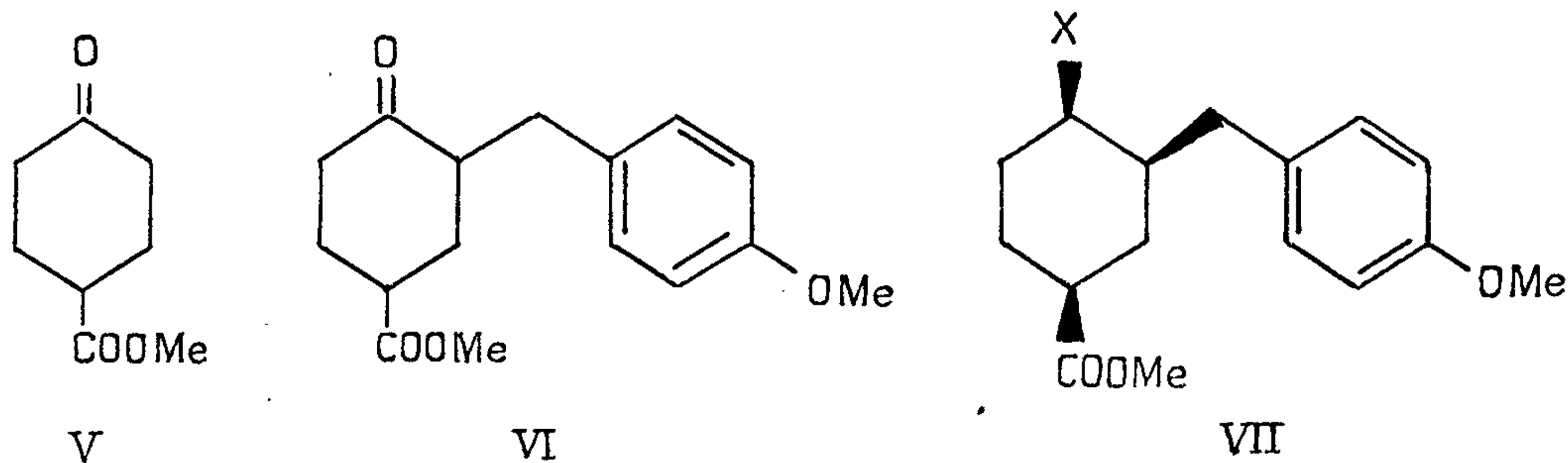
IV

L'oxydation de (IX *b*) au chromate de potassium dans un mélange d'acide acétique, anhydride acétique et benzène ([12]) fournit, entre autres, une substance cristallisée : F 165° (MeOH), $\lambda_{max}^{EtOH} = 280$ mμ ($\varepsilon = 13.000$), $(C_{17}H_{15}NO)_3$, Rdt ∼ 20 %. D'après le spectre ultraviolet, et le spectre de masse, on a bien introduit un groupe carbonyle en position benzylique (pic intense à $m/e = 135$, correspondant à l'ion $CH_3O—C_6H_4CO^+$), cependant le groupe benzamide a disparu (analyse, spectre de masse, R. M. N.).

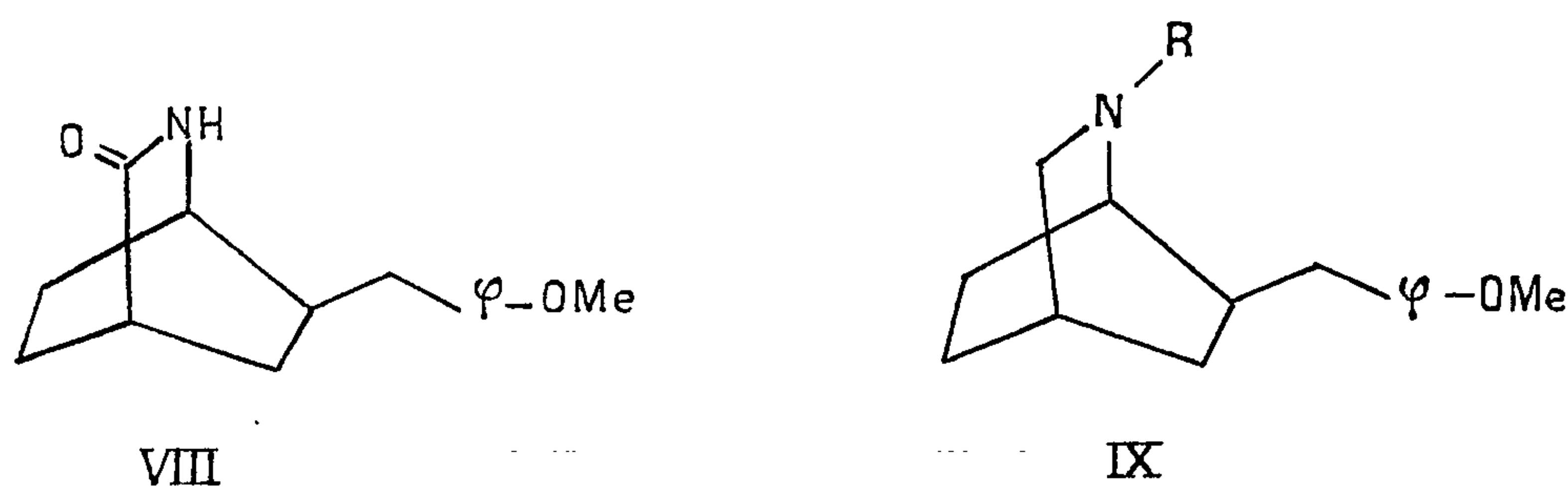
Par réduction catalytique, on obtient de nouveau la lactame (VIII), F 115-116° (pas de dépression du point de fusion de mélange).

Enfin, en oxydant la lactame (VIII) dans les conditions indiquées ci-dessus, on obtient le produit F 165°. Ce dernier a la structure (IV). En oxydant l'ibogaïne, on obtient d'ailleurs également la lactame (II *b*).

Comme on l'a signalé, bien que la cétolactame (IV) donne très lentement une oxime : F 228-229° (MeOH), ($C_{15}H_{18}N_2O_3$), il n'a pas été possible de lui faire subir le réarrangement de Beckmann, dans toutes les conditions



a X = $-N_3$
b X = $-NH_2$



a R = –H
b R = $-CO-C_6H_5$
c R = $-COOCH_2-C_6H_5$

essayées, on a récupéré seulement l'oxime de départ. Il en est de même de l'oxydation à l'acide trifluoroperacétique, qui eût dû normalement conduire à l'ester puis à l'acide.

(*) Séance du 1er mars 1965.
(1) L. H. Werner et S. Ricca, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2733.
(2) W. Schneider et R. Dillmann, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 2377.
(3) M. P. Cava et C. K. Wilkins, *Chem. and Ind.*, 1964, p. 1422.
(4) C. B. Page et A. R. Pinder, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4811.
(5) H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2952.
(6) M. Fétizon, M. Golfier et N. Laffont, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3376.
(7) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszovicz et R. Terrel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.
(8) Les résultats analytiques étant corrects à moins de 0,03 % n'ont pas été reproduits.
(9) H. B. Henbest et W. R. Jackson, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 954.
(10) W. R. Hertley et E. J. Corey, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1221.
(11) E. E. Van Tamelen et T. A. Spencer, *Tetrahedron*, 14, 1961, p. 8.
(12) M. Golfier, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1964, p. 64.
(13) M. F. Bartlett, D. F. Dickel et W. I. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 126.

(*Laboratoire de Stéréochimie, Faculté des Sciences d'Orsay, Orsay, Seine-et-Oise.*)

STRATIGRAPHIE. — *Données complémentaires sur les calcaires à* Triasina *dans les Dolomites italiennes.* Note (*) de M. **Pierre Cros**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Poursuivant le lever au 1/25 000e des calcaires susjacents à la Dolomie principale dans les Dolomites, caractérisés par des microfaciès particuliers (1), j'ai pu faire quelques observations nouvelles. Celles-ci permettent de généraliser à l'ensemble des Dolomites les caractères décrits dans le secteur central d'étude. D'autre part, la nécessité de préciser les critères lithologiques, lors des relevés de la limite dolomie-calcaire, m'a permis de noter le rôle important que jouent les phénomènes de dolomitisation dans les secteurs étudiés.

1. Parmi les observations nouvelles portant sur les microfaciès des calcaires à *Triasina* Majson, citons :

— l'Alpe Fanes Grande et le Monte Faibun où les calcaires de base montrent les faciès à « gravelles noires » et à éléments noirs formés de l'accumulation des tests de Foraminifères;

— les crêtes du Vecchio del Foram, massif du Cristallo, où affleurent 120 m de calcaires avec « Mégalodontidés » géants, *Triasina* et Dasycladacées;

— au Pelmo, sur la Dolomie principale, reposent, vers 2 450 m, plus de 300 m de calcaires à *Triasina* avec niveaux pseudobréchiques sombres;

— par contre, les *Triasina* paraissent très rares dans les calcaires de l'Antelao; il est possible que dans ce massif le faciès calcaire, très épais par rapport au faciès dolomitique, s'installe plus tôt qu'ailleurs (*cf.* Mariani, 1905) (2);

— dans le massif de Croda rossa, les parois sommitales et le haut des contreforts ouest et est sont formés de calcaires à *Triasina* sur une épaisseur difficile à apprécier, qui pourrait atteindre 400 m.

Parmi les faciès qui caractérisent ces calcaires susjacents à la Dolomie principale, j'ai noté (3) la présence rythmique, à la base de nombreux bancs de calcaire gris, de fausses brèches à éléments noduleux mal délimités et de forme irrégulière, noirs ou gris sombre, formés de l'accumulation de tests de Foraminifères et d'Algues; ces tests sont le plus souvent recristallisés et pigmentés en brun noir. Dans ce cas, le remaniement des « nodules » noyés dans une matrice de calcaire gris normal a été très faible et est intervenu dans les premiers stades de la consolidation. Dans le cas d'un remaniement de ces mêmes dépôts noirs avant consolidation, on obtient les calcaire à « gravelles noires ».

Par contre, si la diagenèse des bancs calcaires sombres est complète, le remaniement, qui intervient au début du dépôt du banc de calcaire gris susjacent, donne à la base de ce banc une *brèche intraformationnelle* à matrice grise et à éléments de calcaires sombres pouvant atteindre plusieurs dizaines de centimètres.

Ainsi, dans tous les cas intervient, après le dépôt d'un banc de faible épaisseur de calcaire zoogène sombre plus ou moins fétide à la cassure, un remaniement complet de ce banc, à différents stades de sa diagenèse, par le milieu de sédimentation des calcaires gris, beige, parfois rose, qui se déposent ensuite en bancs épais de 1 à 2 m.

Ces alternances de dépôts minces, à tendance sapropélique, remaniés, et de calcaires gris banaux, sont particulièrement nettes au Monte Sella di Sennes (Dolomites nord orientales) où j'ai noté sur 60 m d'épaisseur 25 bancs présentant à leur base des éléments calcaires noirs remaniés; de même qu'à Monte Pelmo, à Croda rossa (Dolomites orientales), ce caractère se remarque bien. Ces alternances indiquent un milieu de dépôt superficiel (présence d'Algues calcaires non remaniées) à tendance réductrice intermittente.

Dans les calcaires à *Triasina*, les fossiles dégageables et déterminables sont rares; aussi ajouterai-je à ceux déjà signalés : *Dicerocardium incisum* Frech., et sa variété plus petite *D. incisum* var. *cornuta* Frech, décrits dans le Dachsteinkalk rhétien de Hongrie. Ces formes remplissent presque entièrement quelques bancs calcaires à caractère subrécifal accusé à 2 600 m au flanc du Monte Croda du San Croce (à 50 m au-dessus de la limite dolomie-calcaire) et à 2 840 m, au flanc sud de la crête Monte Faibun-Monte Centurine.

Enfin, un caractère pétrographique complémentaire doit être signalé. La plupart des auteurs remarquent l'abondance de la couleur rouge le long des parois calcaires. Accordi [4] attribue cette couleur au résidu insoluble laissé par la dissolution du calcaire. L'observation détaillée de terrain montre que la coloration est très forte le long des failles et diaclases le plus souvent accompagnées de dolomitisation secondaire tardive. Par contre, les bancs intacts sont blancs, beiges ou gris clair. Quelques bancs isolés seulement montrent des faciès rouges nettement d'origine sédimentaire primitive. Ces faciès sont de quatre types :

— des calcaires en plaquettes rouges empilées sur 5 à 30 cm d'épaisseur;

— des brèches de remaniement sur place d'éléments de ces mêmes plaquettes dans un ciment de même microstructure;

— des rubéfactions de surface de bancs, nettes sur quelques centimètres, et s'atténuant progressivement sans modification de la microstructure du dépôt;

— des rubéfactions de surface de bancs à l'aspect de « hardground », présentant des figures d'érosion locale (cavités, trous), sur quelques centimètres de profondeur, avec remplissage soit par un calcaire micro-cristallin rouge à rubanage plus sombre et concrétions d'oxyde de fer, soit par un calcaire rouge à Ostracodes très abondants.

Ces faciès, irrégulièrement répartis dans la série, dénotent, à des degrés croissants, des irrégularités de dépôt — de profondeur toujours faible — des calcaires, allant jusqu'à la possibilité d'émersion locale de courte durée.

2. *Phénomènes de dolomitisation.* — Ceci, déjà illustré dans le massif du Puez ([5]), se retrouve avec une importance accrue au contact de la Dolomie principale, où les bancs calcaires sont très exceptionnels, et des calcaires susjacents. Seul Pia [([6]), p. 137] donne des exemples précis de dolomitisation tardive irrégulière. Lorsque j'ai pu observer la limite dolomie-calcaire, j'ai trouvé des affleurements calcaires restreints à des portions de bancs dans la partie supérieure de la dolomie, ceci couramment à une profondeur de 25 à 30 m, plus rarement à plus de 50 m — à Col Tadega, sous la limite lithologique actuelle. Étant donné la grande rareté des bancs calcaires dans la Dolomie principale, et d'après l'ensemble des observations de terrain et des échantillons en lames minces, il faut supposer une dolomitisation de calcaires, postérieure aux dépôts, irrégulière, assez générale et parfois à extension verticale importante.

A cette dolomitisation « de contact » s'ajoute celle présente le long des grandes diaclases, des failles, des plans de glissement et autres déformations tectoniques. Citons parmi les nombreux exemples observés :

— les flancs ouest et nord du Pic de la Varella;
— le voisinage du petit col, 2 609 m (flanc ouest du massif de Croda di San Croce; les flancs du Monte Faibun;
— le flanc nord-est du sommet de Croda rossa où les premiers bancs calcaires épargnés par la dolomitisation « de contact » sont à 2 750 m, et où l'escalade le long d'une fracture permet l'observation de dolomies cristallines jusqu'à 2 900 m au moins;
— le flanc sud-est du Monte Pelmo.

Lorsque ces deux dolomitisations confluent, on observe une limite lithologique en dents de scie (Alpe Fanes Grande).

Ainsi il paraît difficile de confondre la limite Trias supérieur-Lias avec la limite lithologique, comme le fait Klebelsberg ([8]). La cartographie détaillée est facilitée par la distinction d'un figuré spécial montrant l'importance approximative des surfaces de dolomies épigéniques plus ou moins tardives formées aux dépens des calcaires à *Triasina*. Elles présentent en général un aspect saccharoïde souvent grossier et sont assez fortement poreuses. On peut homologuer en partie cette dolomie avec la « Dolomie principale supérieure » de Pia ([6]), mais cet auteur l'a comprise comme une dolomie sédimentaire normale; de même, on peut la rapprocher de la dolomie poreuse dite rhétienne, définie par Castiglioni ([7]) dans le massif de la Civetta.

Enfin, cette recristallisation a dû entraîner la mobilisation du fer oxydé contenu dans certains bancs calcaires; il colore alors fortement en rouge certaines dolomies épigéniques; ce phénomène est très net le long des dolomitisations tectoniques (massifs de Croda di San Croce, la Varella, Croda rossa) mais n'est pas général, et les flancs du cirque de l'Alpe Fanes Grande sont surtout formés de dolomie grise ou blanche.

Certaines de ces hématisations, que j'interprète comme étant d'origine tectonique, sont celles interprétées par Klebelsberg ([8]) comme des forma-

tions sédimentaires rhétiennes d'origine continentale ([9]). L'étude critique de ces indices d'émersion rhétienne décrite par cet auteur et développée par Mutschlechner est en cours.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) P. Cros et M. Neumann, *Rrv. Microp.*, 7, n° 2, 1964, p. 125-137.

(2) E. Mariani, *Rend. Reale Ist. Lombardi Sc. Lettere*, Milano, 2e série, 38, 1905, p. 563-573.

(3) P. Cros, *C. R. som. Soc. Géol. Tr.*, n° 4, 1962, p.f107.

(4) B. Accordi, *Bol. Soc. Geol. Ital.*, 76, 1957, p. 3.

(5) P. Cros, *C. R. som. Soc. Géol. Fr.*, fasc. I, 1964, p. 24.

(6) J. Pia, *Stratigraphie und Tektonik der Pragser Dolomiten von Sffdtirol*, Wien, 1937.

(7) B. Castiglioni, *Mem. Ist. geol. Univ. Padova*, 9, n° 5, 1931, p. × ×.

(8) R. von Klebelsberg, *Zeits. Deutsch. Geol. Ges.*, 79, 1927, p. × ×.

(9) Par exemple, le long du sentier balisé n° 7, au voisinage de la limite lithologique, une dolomitisation tardive suit un plan de diaclase à peu près parallèle aux bancs.

(Laboratoire de Géologie de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

MÉTALLOGÉNIE. — *Caractères polygénétiques des minéralisations plombifères de la haute Moulouya (gisements d'Aouli, de Mibladen et de Zeïda, Maroc).* Note (*) de M. **André Emberger**, présentée par M. Jean Orcel.

Les caractères spécifiques des différentes minéralisations plombifères de gisements morphologiquement distincts, juxtaposés dans un socle et dans sa couverture, mettent en évidence l'existence de plusieurs phases superposées de minéralisations. La variété des processus qui se seraient déroulés au cours de ces différentes phases conduit à émettre une hypothèse polygénétique pour expliquer, à partir d'une source originelle unique, la formation de l'ensemble de ces gisements.

La cuvette de la haute Moulouya, remblayée par des formations pontico-pliocènes et quaternaires, montre en deux boutonnières (Aouli et Bou-Mia) un socle ancien d'âge indéterminé (schistes faiblement métamorphiques, amphibolites, granites) disposé en dôme et ceinturé de terrains s'étageant du Permo-Trias au Crétacé moyen. Son intérêt métallogénique, déjà signalé par F. Delhaye ([1]) et J. Bouladon ([2]), réside dans la juxtaposition de trois groupes de gisements plombifères appartenant à des types morphologiques différents et situés dans des formations distinctes. Il s'agit des *gîtes filoniens d'Aouli et de Sidi-Tiar*, dans le socle et la couverture permo-triasique, des *gîtes stratiformes de Zeïda et de Bou-Mia* dans des arkoses du Permo-Trias ([3]) et des *gîtes stratiformes de Mibladen* dans des argilites, des marnes et des dolomies du Lias moyen ([4]).

Tous ces gisements renferment des espèces minérales communes. Dans le détail, leurs minéralisations sont distinctes et il est possible d'en définir plusieurs types en fonction du mode de gisement, des associations et des variétés minéralogiques.

1° Les *minéralisations filoniennes d'Aouli*, dans le socle et sa couverture permo-triasique, sont réparties suivant un réseau de fractures déterminant des horsts et des grabens et dont les directions sont analogues à celles des failles qui découpent en un style identique la couverture jurassique, particulièrement dans la région de Mibladen. Dans les filons, essentiellement formés de quartz, barytine, galène, cérusite, fluorine et chalcopyrite, le quartz se présente sous quatre formes dont la structure montre des phases successives de recristallisation. En effet, outre un quartz ancien, fragmenté, mêlé à des éléments de schistes et disposé aux épontes des filons, on peut distinguer trois autres variétés associées à la galène : un quartz rubané, un quartz massif et un quartz finement bréchique plus ou moins pulvérulent. La barytine, rarement broyée, s'est mise en place la dernière, après le quartz massif.

2° Les *minéralisations stratiformes de Zeïda* affectent les arkoses qui recouvrent la partie haute du paléodôme, formé ici de granites. Elles comprennent essentiellement de la barytine, de la galène, un peu de fluo-

rine, de la cérusite, de la vanadinite, de la wulfénite. La galène se présente comme ciment de l'arkose ou en veinules.

3° Les *minéralisations stratiformes de Mibladen* sont réparties, en deux faisceaux superposés, dans différents termes de la série liasique disposée en biseau sur le talus sud-est du dôme ancien (schistes). La base du faisceau inférieur apparaît à une distance constante d'une trentaine de mètres au-dessus d'un niveau-repère à Hesperithyris renierii ([5]). On observe principalement de la barytine, de la galène, de la cérusite, de la vanadinite, de la wulfénite. Quatre types principaux de minéralisations ont pu être distingués : 1, galène en fins granules interstratifiés dans des marnes (rare); 2, galène disséminée en cubes et octaèdres dans des argilites (peu fréquent); 3, galène en petites masses dans de la barytine pierreuse ([6]) disposée en strate (rare); 4, galène associée à de la barytine prismée, répartie soit en rubans à zonalité symétrique (type prédominant) entre les bancs dolomitiques, soit en veinules d'orientation quelconque. Cette dernière association se retrouve sporadiquement en filonnets dans le conglomérat de la base du Cénomanien qui repose localement sur les terrains minéralisés du faisceau supérieur.

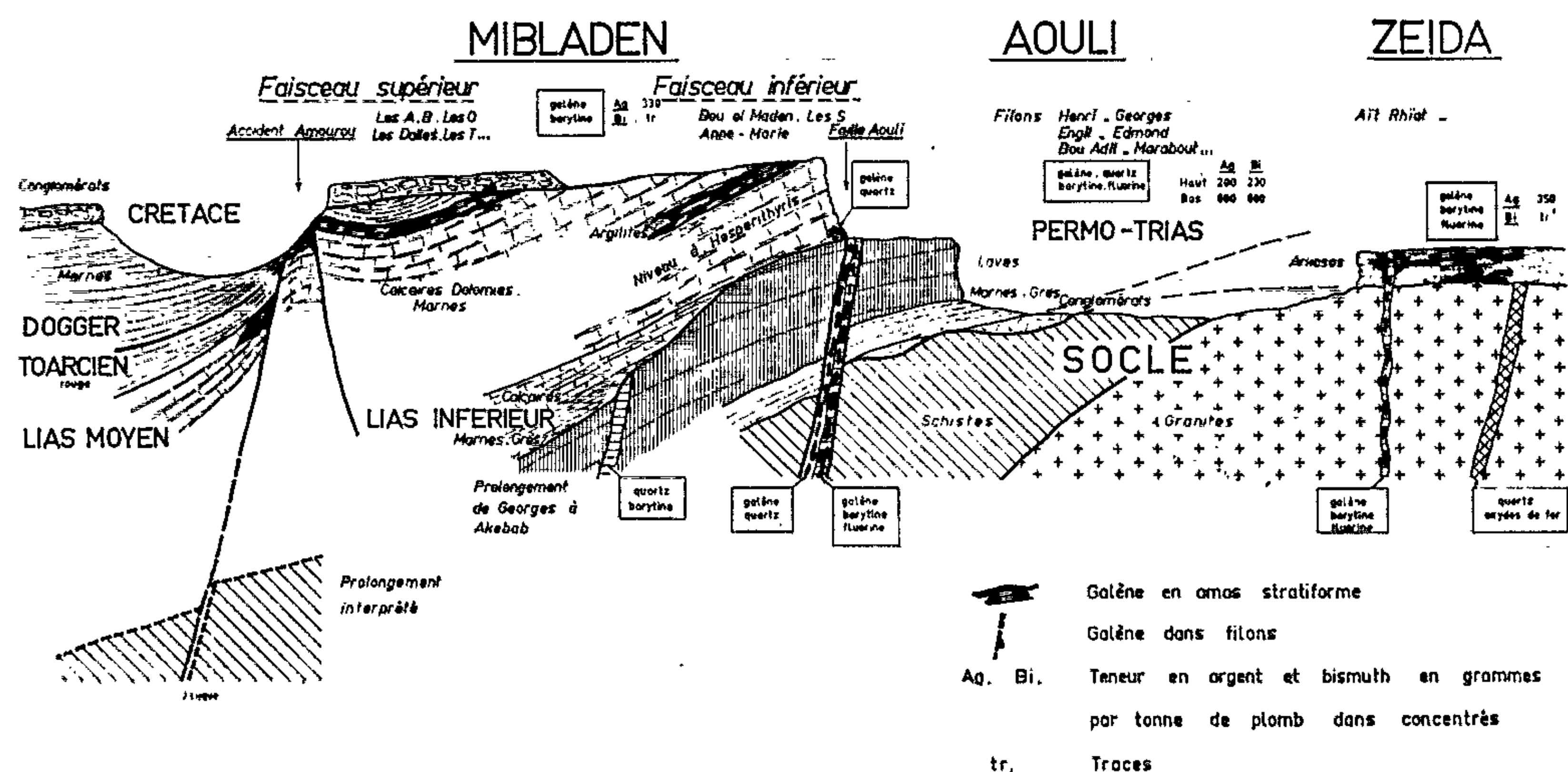


Schéma théorique montrant la répartition observée des minéralisations.

L'hypothèse d'une minéralisation hydrothermale atlasique unique ([2]) est insuffisante pour expliquer la pluralité de ces formes de minéralisations. Les différences lithologiques des roches-magasins et l'évolution d'un processus de cristallisation à partir de solutions hydrothermales peuvent certes rendre compte de nombreuses particularités, mais ne peuvent les expliquer toutes. Pour les gîtes stratiformes, l'hypothèse sédimentaire seule s'avère également peu satisfaisante. Notons que certains types de minéralisations présentent des caractères nettement épigénétiques (galène associée à la barytine prismée); d'autres, comme la galène seule finement

interstratifiée, évoquent des phénomènes syngénétiques ou diagénétiques (galène en cubes de 1 à 3 mm d'arête dans des argilites).

La présence simultanée de variétés d'une même espèce minérale ou de différents types de minéralisations, au sein d'un même gisement, dans des conditions lithologiques, stratigraphiques, tectoniques et paléogéographiques particulières, témoigne au contraire de la superposition des phénomènes qui leur ont donné naissance. Ainsi la galène, finement interstratifiée dans un niveau marneux, ne peut s'être formée à la même époque que la minéralisation à galène et barytine prismée qui tapisse la faille décalant ce même niveau marneux (chantier des S à Mibladen). L'absence de gangue quartzeuse dans la quasi-totalité des amas stratiformes établit une coupure fondamentale avec les gîtes filoniens. Le contexte géologique permet de préciser que ces phénomènes ont dû se dérouler en plusieurs phases distinctes, séparées par des intervalles de temps relativement longs. Cette superposition empêche parfois de mettre en évidence chacune des phases puisqu'on n'en voit essentiellement que les manifestations de la plus importante ou de la plus récente. On dispose actuellement d'arguments (principalement d'ordre minéralogique et tectonique) pour définir quatre phases : 1, une *phase post-triasique et anté-liasique* (filons); 2, une *phase intra-liasique*; 3, une autre *phase anté-cénomanienne* (phase majeure pour les amas stratiformes de Mibladen) et 4, une *phase post-cénomanienne* (phase dite atlasique).

Toutes ces minéralisations ont été probablement formées non seulement durant des périodes séparées, mais encore suivant des processus variant d'un type à l'autre. Des remplissages de vides et des substitutions peuvent expliquer la formation des minéralisations stratiformes rubanées, à zonalité symétrique. Ces mêmes mécanismes s'appliquent difficilement aux cubes de galène disséminés dans un niveau argileux renfermant près de 80 % d'illite et compris entre deux bancs de dolomie stérile (chantier de Bou-el-Maden à Mibladen). L'identification de plusieurs phases de minéralisation conduit à séparer les *phénomènes de mise en place* (minerais primaires) des *phénomènes postérieurs de concentration* (minerais secondaires), sans toutefois exclure des phases de concentration primaire. Ces phénomènes, à partir d'une source originelle unique de plomb, relèvent de l'hydrothermalisme (au sens large) et de la sédimentation.

Cette notion de minéralisation secondaire n'est pas nouvelle puisque H. Schneiderhoehn (1954) et E. Raguin (1954) l'ont déjà développée, sous une forme différente, en émettant l'hypothèse d'une métallogénie régénérée ([7]).

Les types de minéralisation les mieux définis correspondent en fait à des *faciès de minéralisation*, c'est-à-dire à des ensembles de caractères minéralogiques et morphologiques traduisant chacun un mode particulier de formation.

Il faut noter que la présence de minerais sulfurés secondaires implique la possibilité d'une recristallisation de la galène et de la barytine. C'est en particulier le cas des veinules de barytine prismée individualisées au sein de strates de barytine pierreuse (chantier Anne-Marie à Mibladen).

Les variations dans les teneurs en argent et en bismuth des galènes ainsi que l'absence de bismuth dans certaines de leurs variétés fournissent un argument supplémentaire en faveur de l'origine polygénétique de ces minéralisations, hypothèse qui sera développée ultérieurement.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) F. Delhaye, *Rapport sur la région minéralisée du plateau du Bou-Selloum et du massif d'Aouli* (*Arch. Soc. mines d'Aouli*, 1925).

(2) J. Bouladon, *Les filons d'Aouli et les gîtes de substitution de Mibladen. Deux formes d'une même minéralisation plombifère dans la région de Midelt* (20e *Congr. géol. int.*, Mexico, 1956, sect. 13, p. 43-63, publ. 1959).

(3) Ces deux derniers gisements ont été découverts en 1958 par M. E. Amade, géologue au Bureau de Recherches et de Participations minières (Rabat).

(4) R. Felenc, *Notes et observations intéressant le gîte de couverture de Mibladen* (*Arch. Soc. mines d'Aouli*, 1962).

(5) Ce niveau, mis en évidence par R. du Dresnay, a été suivi en parfaite continuité sous le faisceau inférieur, sur une distance de 13 km, par M. R. Felenc.

(6) Le terme de barytine pierreuse s'applique à une association intime de barytine en très fines lamelles, de granules de quartz et de rhomboèdres de carbonates (calcite ou dolomite). L'ensemble, disposé en strate dans la série lithologique, présente l'aspect d'une roche sédimentaire. Le terme de barytine prismée concerne de la barytine rose ou blanche, en grandes lamelles, disposée en amas, en rubans ou en veinules parfois géodiques.

(7) H. Schneiderhoehn, *La position génétique des gîtes métallifères post-triasiques de l'Afrique du Nord française* (*C. R.* 19e *Congr. géol. int.*, Alger, 1952, fasc. 12, p. 73-90, publ. 1954).

(8) E. Raguin, *Sur l'ampleur de la métallogénie régénérée* (*Ibid.*, p. 105-115).

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

PÉDOLOGIE. — *Sur des niveaux d'alios fossilisés par le basalte du plateau des Coirons en Ardèche.* Note (*) de M. **Jacques Moinereau**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude et la diagnose des alios fossilisés dans les alluvions intrabasaltiques de Mirabel, apporte quelques précisions sur les phénomènes externes contemporains de leur genèse.

Les coulées basaltiques du plateau des Coirons se sont épanchées dans des vallées préeruptives complexes. La plus ancienne, située sous les digitations nord de la planèze, est dátée du Miocène supérieur; la plus récente, située sous les digitations sud, est datée du Pliocène inférieur, et correspondrait, selon Grangeon (1), à une Ardèche primitive coulant d'Ouest en Est, des Cévennes à la vallée du Rhône.

A Mirabel (Aubenas, X : 771 000, Y : 262 000), les basaltes fossilisent plusieurs niveaux d'alluvions. Une coupe synthétique montre de la base au sommet :

— le substratum marneux du Valanginien;

— quatre niveaux successifs d'alluvions grossières à blocs basaltiques et galets calcaires, d'une épaisseur totale de 7 à 8 m;

— la coulée inférieure du Baumier, à base prismée, épaisse de 15 à 20 m;

— un niveau d'alluvions sableuses micacées, à cailloutis et galets siliceux, épaisses de 5 à 6 m, qui reposent en retrait sur la coulée inférieure;

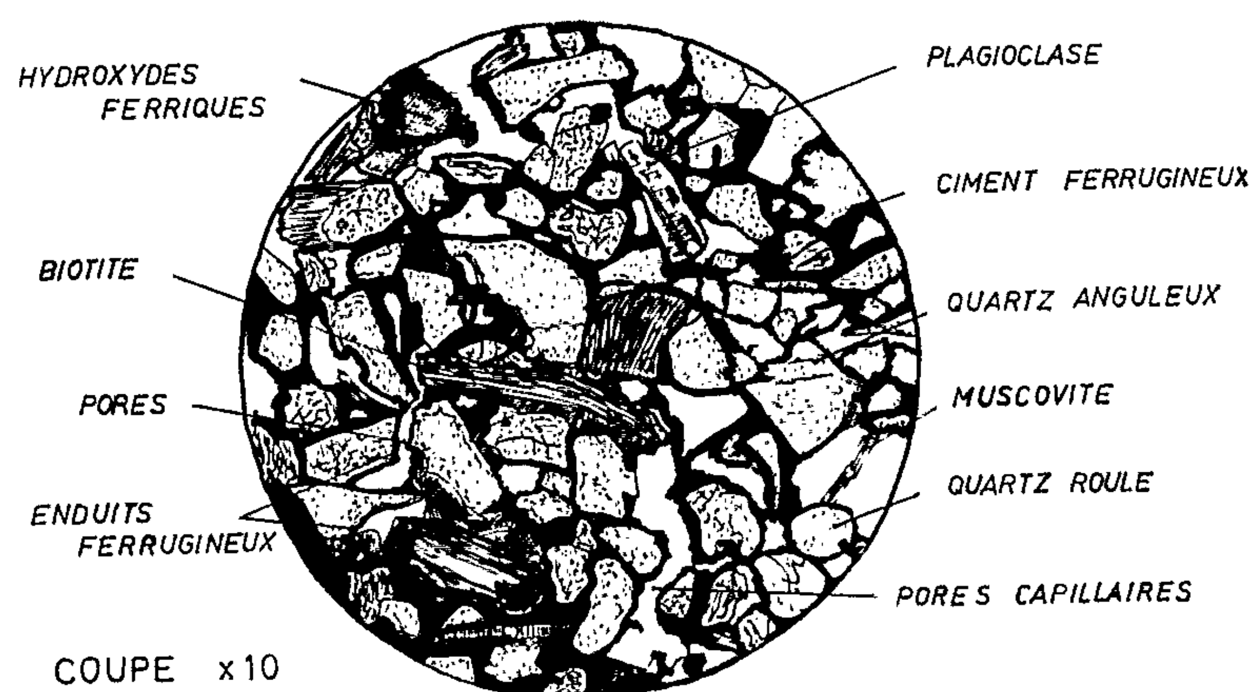
— la coulée supérieure de Montredon, compacte, épaisse d'une dizaine de mètres.

Les alluvions inférieures sont datées par une faune malacologique du Pliocène inférieur [Grangeon et Jodot (2)]; les alluvions supérieures intercalées entre les deux coulées, sont supposées d'âge Villafranchien, faute de preuves paléontologiques définitives (1).

De part et d'autre du chemin vicinal de Mirabel à Montredon, nous avons observé, dans les alluvions sableuses découvertes par l'érosion du basalte susjacent, des bandes ferrugineuses sériées, de couleur ocre rouille, très minces (1 à 3 cm), discontinues et superposées sur 1 à 2 m. Un examen macroscopique montre que les grains de sable sont enrobés et liés entre eux par un ciment ferrugineux. Il s'agit là de niveaux concrétionnés qu'on peut assimiler à des « alios » au sens large. De nombreux exemples d'alios ont été décrits et leur origine a été maintes fois discutée, que ce soit à propos de la « garluche » des Landes [Bétrémieux (3), Hénin et Caillère (4)], du « grepp » des alluvions anciennes de la Garonne [Liwerant (5), Cavaille (6), Dupuis (7)], ou des « alios » des terrasses de la Loire moyenne [Horemans (8)].

Les alios de Mirabel nous posaient un double problème : doit-on les attribuer à une phase pédogénétique actuelle ou ancienne, ou bien à des phénomènes parapédologiques actuels ou anciens?

Une origine pédologique actuelle paraît très improbable. En effet, le sol actuel superposé aux sables aliotiques, est un sol brun, très jeune, érodé, dont l'indice d'entraînement du fer est insignifiant. Le lessivage actuel du fer ne peut être suffisant pour provoquer la formation des niveaux aliotiques. De plus, le solum recoupe parfois ces niveaux qui sont repris ou « hérités » par la pédogenèse actuelle [Geze ([9])]. Les sables et les alios se comportent donc en roche mère pour un sol actuel très peu évolué qui ne peut avoir aucun rôle dans leur genèse.



Nous avons pensé à une phase pédogénétique ancienne, de type podzolique, antérieure à la fossilisation des alluvions par la coulée de Montredon. Une observation microscopique en lame mince nous a montré que la teneur en matières organiques est nulle. Nous n'avons pas observé d'enrobages ou de boulettes d'humus caractéristiques des horizons illuviaux des podzols (horizons spodiques de la 7e Approximation Américaine) ([10]). En outre, les quartz ne montrent pas la corrosion habituelle due à l'action des acides organiques (acides fulviques) responsables des migrations du fer. Au contraire, tous les éléments du sable (quartz, micas, feldspaths) gardent une fraîcheur remarquable; ils n'ont donc pas subi les altérations importantes consécutives à une pédogenèse. Nous en concluons que les « alios » de Mirabel ne sont pas des horizons illuviaux podzoliques liés à une pédogenèse locale.

En fait, leur origine semble liée à des phénomènes parapédologiques de type hydromorphie de nappe. Ces phénomènes ont été décrits et discutés par P. Horemans dans les alluvions anciennes et récentes de la Loire. Les niveaux « aliotiques » sont liés aux oscillations saisonnières de la nappe alluviale. Les variations du potentiel d'oxydoréduction dans la zone d'ascension capillaire provoquent le passage du fer ferreux,

dissous dans la nappe, à l'état d'hydroxyde ferrique précipité. Les oscillations saisonnières répétées, favorisent la concentration de ces hydroxydes dans les niveaux sableux à forte rétention capillaire. L'oxydation puis le concrétionnement ont lieu au cours de la phase d'assèchement. Le phénomène se reproduit à chaque équilibre entre la nappe des alluvions et le niveau du fleuve. Les bandes ferrugineuses superposées sembleraient marquer les niveaux hydrostatiques successifs en liaison avec les phases de creusement du lit alluvial. Dans les alluvions récentes de la Loire, les alios semblent subactuels; par contre, dans les alluvions des hautes et moyennes terrasses, ils sont affranchis de toute nappe alluviale et paraissent liés à des phénomènes d'hydromorphie fossile.

Du point de vue macroscopique et microscopique, les alios de la Loire sont en tous points comparables aux alios de Mirabel : même état de fraîcheur des minéraux, absence de matières organiques, importance du ciment ferrugineux. Nous en concluons que les alios de Mirabel ont une origine identique et sont liés à une hydromorphie de nappe. Une hydromorphie actuelle paraît très improbable car les sables filtrants et le substratum basaltique, perméable en grand, ne sont pas favorables à l'installation de nappes permanentes ou même de nappes temporaires perchées. C'est donc très certainement une hydromorphie fossile, liée aux oscillations du niveau hydrostatique d'une nappe alluviale, qui est responsable de la genèse des alios de Mirabel.

Mais l'existence même de ces alios de nappe, nous amène à quelques déductions relatives au régime hydrique et au paysage contemporains de leur formation. La présence d'une nappe en équilibre avec le niveau hydrostatique d'un fleuve implique un régime assez régulier. Or le fleuve responsable du dépôt des alluvions de Mirabel a déposé tout d'abord des alluvions grossières, héterogènes, qui témoignent d'un régime assez irrégulier. Puis, au-dessus d'une coulée basaltique, le fleuve a déposé des alluvions fines dans lesquelles ont pu s'installer des nappes permanentes en équilibre stable avec un régime hydrique plus régulier. Le fleuve s'est donc régularisé entre le dépôt des alluvions inférieures (au Pliocène inférieur) et celui des alluvions supérieures (au Villafranchien?). S'agit-il d'une régularisation locale due au barrage du fleuve par la coulée basaltique, ou d'une régularisation générale du cours dans un relief moins accidenté à la fin du Pliocène comme le pense Grangeon ([1])? Le seul examen des alios ne permet pas de trancher la question.

Enfin comment expliquer la présence du fer dissous dans la nappe? Dans la Loire actuelle, les niveaux aliotiques se forment surtout à l'aplomb de la Sologne et de l'Orléanais, dans un environnement de sols podzoliques et de sols lessivés qui libèrent des quantités importantes de fer soluble ([8]). Sans rechercher un environnement identique contemporain de l'Ardèche pliocène à Mirabel, il nous faut attribuer l'origine du fer dissous dans la nappe à l'altération et au lessivage oblique des versants

basaltiques du talweg, soumis à une pédogenèse en climat humide et sous couvert forestier, dans une région stable. Les alios de nappe de Mirabel correspondraient à une véritable phase biostasique [Erhardt (11)].

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) P. GRANGEON, Extrait des *Trav. du Lab. de Géol. de la Fac. des Sciences de Grenoble*, 36, 1960, 284 pages.

(2) P. GRANGEON et P. JODOT, *Ann. Univ. Lyon*, section C, fasc. 9, 1956, p. 47-72.

(3) R. BÉTRÉMIEUX, *Ann. Agron.*, n° 3, 1951, p. 194-295.

(4) S. HÉNIN et S. CAILLÈRE, *Ann. Agron.*, n° 3, 1951, p. 296-316.

(5) J. LIWERANT, *Ann. Agron.*, mai-juin 1939, p. 438-453.

(6) A. CAVAILLE, *Rev. Géog. Pyrénées et Sud-Ouest*, Toulouse, 22, 1951, p. 199-206.

(7) J. DUPUIS, *Ann. I. N. A.*, n° 44, 1958.

(8) P. HOREMANS, *Contribution à l'étude pédologique des terrasses alluviales de la Loire moyenne* (*Thèse de 3e cycle*, Lab. de Géog. phys. et de Géol. Dyn. de la Fac. des Sciences de Paris, 1961, 164 pages).

(9) B. GEZE, *Ann. Agron.*, mai-juin 1959, p. 237-255.

(10) SOIL SURVEY STAFF, *Soil Classification, a comprehensive system, 7th Approximation* (*Soil Conservation Service, U. S. Dep. of Agric.*, 1960).

(11) H. ERHART, *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*, Masson, Paris, 1956, 90 pages.

(*Laboratoire de Géologie de l'I. N. A.*,
16, *rue Claude-Bernard, Paris*, 5e.)

PALÉONTOLOGIE. — *Age du gisement de mammifères fossiles de Lunel-Viel (Hérault).* Note (*) de Mme **Marie-Françoise Bonifay** et M. **Eugène Bonifay**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'âge des faunes de mammifères fossiles de Lunel-Viel (Hérault) était, jusqu'ici, imprécis. Les nouvelles fouilles entreprises depuis 1962 dans ce gisement quaternaire ont apporté des données géologiques, paléontologiques et archéologiques qui permettent de dater l'ensemble fossilifère du début du premier stade de l'avant-dernière période froide (Riss I).

Le gisement de mammifères quaternaires de Lunel-Viel (Hérault) a été découvert au début du XIXe siècle, et fouillé par M. de Serres, alors Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier [1].

Malgré la célébrité que connurent ces faunes fossiles, et les nombreuses citations qu'en firent les paléontologistes, aucune nouvelle recherche ne fut entreprise dans le gisement après les fouilles de M. de Serres; seul, E. Harlé fit une révision d'une partie des collections de Serres en 1910 [2]. Pourtant, une nouvelle étude de ces gisements s'imposait car de nombreux problèmes restaient à résoudre : l'entrée naturelle de la grande caverne n'était pas connue [3], aucune stratigraphie de ces gisements n'avait jamais été relevée, l'âge de la faune fossile restait très imprécis, et l'on pouvait penser que l'étude paléontologique elle-même pourrait être utilement reprise.

Au début de 1962, l'un de nous (M. F. B.) commença une révision des collections M. de Serres; puis, pendant l'été 1962 nous entreprîmes de nouvelles fouilles dans la grotte principale. Les renseignements recueillis au cours des fouilles permettent, dès à présent, de déterminer l'âge exact du gisement paléontologique. Ces données concordent pour attribuer aux mammifères fossiles des grottes de Lunel-Viel un âge correspondant à l'extrême début du premier stade de l'avant-dernière glaciation (Riss I); elles sont d'ordre stratigraphique, paléoclimatique, paléontologique et archéologique.

1. *Stratigraphie et paléoclimatologie.* — La stratigraphie de la grande grotte (ou Grotte I) comprend les ensembles suivants, depuis le haut vers le bas :

A. Cailloutis de galets dans une matrice limoneuse ou sableuse de couleur généralement beige clair ou brunâtre, épais de 3 à 5 m dans la zone en cours de fouilles. Ces cailloutis passent vers l'aval à des limons généralement varvés. L'ensemble A a été subdivisé en une douzaine de couches distinctes (A_1 à A_{12}). Toutes les couches de cet ensemble sont fossilifères.

B. Argiles et limons sableux d'une couleur rouge vif. L'épaisseur de cet ensemble, reconnue par sondage, atteint 1,5 m; elle paraît augmenter vers l'amont (vers l'ancienne entrée).

C. Gros blocs rocheux (strates de molasse miocène détachées de la voûte) formant un amas dont la puissance est inconnue, sa base n'étant pas visible. Les argiles rouges B s'infiltrent entre les blocs de l'ensemble C qui présentent, à leur périphérie, une altération assez poussée.

L'interprétation paléoclimatique de cette stratigraphie est relativement aisée. Le réseau karstique de Lunel-Viel est forcément post-miocène, et probablement post-pliocène. Un cours d'eau souterrain doit avoir parcouru la grotte pendant un certain temps, puis l'accumulation des blocs détachés de la voûte a formé un énorme chaos rocheux. Les argiles et limons rouges de l'ensemble B proviennent manifestement du transport, par le ruissellement, de sédiments altérés à l'extérieur de la grotte durant une phase climatique chaude; or, le sol rouge qui, hors de la grotte, est à l'origine des résidus ayant formé les couches B, devait être très évolué et très puissant : seuls, les sols de l'interglaciaire Mindel-Riss peuvent être comparés, par leur degré d'évolution, aux sédiments rouges de la grotte de Lunel-Viel : ces derniers peuvent dériver directement du sol interglaciaire par des remaniements et des transports successifs contemporains de l'altération. Enfin, les sédiments de l'ensemble A correspondent à une phase de lessivage plus intense, sous un climat humide (au moins saisonnièrement) et dérivent des graviers rhodaniens post-plaisanciens du bas Languedoc. Pendant le dépôt de l'ensemble A les actions d'altération avaient cessé, mais le climat n'était pas encore froid : pendant leur remaniement, les graviers ont subi un certain lessivage qui a provoqué, dans la grotte, un classement granulométrique des matériaux de l'amont vers l'aval, mais les actions de gélivation sont à peu près nulles. On peut donc dire que le climat contemporain du dépôt de l'ensemble A (qui, rappelons-le, contient les faunes fossiles) n'était pas froid, mais assez humide : ces conditions ne correspondent plus tout à fait à celles d'un interglaciaire, mais les premiers effets de la glaciation suivante ne se faisaient pas encore sentir sur les variations des températures dans les régions méditerranéennes.

2. *Paléontologie.* — La faune recueillie depuis 1962 comprend les animaux suivants :

CARNIVORES :

Canidés : *Cuon alpinus* Pallas; *Canis* cf. *lupus* Lin., de petite taille.

Félidés : *Lynx pardina* Temm.; *Felis* cf. *spelæa* Goldfuss; *Felis pardus* Lin.

Ursidés : *Ursus* sp. (différent de l'ours des cavernes).

Hyænidés : *Crocuta crocuta* Goldf. (assez abondante; une dizaine de crânes d'individus de tous âges); *Hyæna* sp.

Mustélidés : *Putorius putorius* Lin.; *Lutra* sp.

ARTIODACTYLES :

Suidés : *Sus scrofa* Lin.

Bovidés : restes très abondants de bœuf et de bison.

Cervidés : restes très abondants se rapportant à trois ou peut-être même quatre espèces différentes : *Cervus elaphus* Lin.; *Cervus* (cf. *Axis*) sp., de forte taille; *Cervus* sp. de forte taille représentant peut-être une espèce différente des deux précédentes; *Cervus* sp. de petite taille.

PÉRISSODACTYLES :

Rhinocerotidés : *Dicerorhinus* cf. *mercki* Kaup.

Équidés : *Equus caballus* Lin. très fréquent et présentant des caractères archaïques accentués; *Equus hydruntinus* Reg.

RONGEURS ET LAGOMORPHES : assez rares.

OISEAUX : rares.

REPTILES : plaques de tortues.

Cette faune présente quelques éléments assez archaïques tels que *Hyæna* sp., *Cuon alpinus*, le loup de petite taille, les Cervidés ne faisant pas partie du groupe des cerfs élaphes, le cheval à caractères archaïques. Ces éléments éloignent cet ensemble de ceux, connus dans les régions avoisinantes, qu'on peut dater avec quelque certitude du Mindel (Saint-Estève-Janson, Bouches-du-Rhône) ou du Riss (Rigabe, Var); il ne présente pas d'élément froid et évoque au contraire un climat tempéré par l'abondance des Bovidés, des Cervidés et des Équidés, ainsi que par la présence, dans toutes les couches de l'ensemble A, de la Tortue (probablement *Testudo græca* L., mais de forte taille).

3. *Archéologie.* — Les fouilles récentes ont permis la découverte de restes d'industrie humaine associés à la faune fossile et bien contemporains de celle-ci ([4]). La rareté des outils s'explique par l'emplacement de la fouille (qui se trouve probablement à une trentaine de mètres de l'entrée primitive de la grotte), et ne permet pas de définir la nature exacte de la civilisation paléolithique correspondante (Acheuléen ?). Certains de ces outils, cependant, sont très caractéristiques et permettent d'entrevoir les traits principaux de cette industrie. La matière première utilisée est constituée par les galets rhodaniens se trouvant aux environs de la grotte; ce sont surtout ceux en silex et en quartzite qui ont été utilisés. Certains de ces galets ont été aménagés en « choppers » ou en « chopping-tools »; d'autres ont servi de *nucleus* dont on a tiré des éclats avec lesquels ont été fabriqués les outils. Les *nucleus* sont souvent informes, mais il y a aussi un petit *nucleus* levalloisien; certains éclats de type « levallosien » attestent l'utilisation de cette technique de taille. Les outils sur éclats comprennent quelques racloirs (dont un à retouche scalariforme), des denticulés, quelques encoches et becs burinants alternes.

On peut donc, en conclusion, dire que la paléontologie, la stratigraphie et la nature du remplissage, permettent d'affirmer que les couches fossilifères de la grotte principale de Lunel-Viel correspondent à une fin d'interglaciaire et sont certainement antérieures au Riss-Würm. Certains indices nous permettent de préciser que ces faunes datent très probablement de la fin du Mindel-Riss et de l'extrême début du Rissien, mais l'image qu'elles nous donnent correspond plutôt à ce qui a existé pendant le grand inter-

glaciaire. L'industrie lithique associée vient confirmer cette datation : l'apparition de la technique levalloisienne ne paraît pas, en Europe occidentale tout au moins, être antérieure à la fin du Mindel-Riss ([5]), et nous la trouvons utilisée à Lunel-Viel. Ainsi, malgré plusieurs mètres de puissance, les couches fossilifères de la grotte principale du Mas des Caves se sont déposées assez rapidement et ne représentent qu'un temps assez court qu'on peut localiser d'une façon très précise dans la chronologie du Quaternaire.

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) M. DE SERRES, *Mém. Soc. linn. Paris*, 5, 1827, p. 442-462; M. DE SERRES, DUBREUIL et JEANJEAN, *Recherches sur les ossements humatiles de Lunel-Viel*, Bœhm, Montpellier, 1839.

([2]) E. HARLÉ, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 10, 1910, p. 34-50.

([3]) L'entrée actuelle est artificielle et a été ouverte par une carrière qui exploitait la molasse miocène dans laquelle est creusée la caverne.

([4]) Grâce à un renseignement que nous a communiqué M. L. Méroc, nous avons trouvé, dans une Note de F. Garrigou (1865), la mention d'une découverte fortuite de quartzites taillés dans la grotte de Lunel-Viel.

([5]) F. BORDES, *Recherches sur les limons quaternaires du bassin de la Seine* (*Archives de l'Institut de Paléontologie humaine*, Mémoire 26, Paris, 1954).

(*Laboratoire de Paléontologie de la Sorbonne*
et *Institut de Paléontologie humaine*, 1, *rue René Panhard*, *Paris* 13e.)

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte d'une faune de Mammifères terrestres dans les couches marines de l'Auversien (Bartonien inférieur) du Guépelle (Seine-et-Oise).* Note (*) de MM. **Léonard Ginsburg**, **Christian Montenat**, et **Charles Pomerol**, présentée par M. Jean Piveteau.

La coupe classique de la localité du Guépelle décrite autrefois par L. Carez, G. Ramond, P. Combes fils et Morin était oblitérée depuis plus d'un demi-siècle lorsqu'une sablière destinée à fournir des matériaux pour la construction de l'autoroute du Nord y fut ouverte sur l'initiative des Ponts et Chaussées. Cette exploitation, approfondie en 1964 jusqu'au contact avec le Lutétien, vient de livrer des restes importants de Mammifères associés à une riche faune malacologique et micropaléontologique. La découverte des premiers ossements a été effectuée par MM. Alain Bruneton, Jean-Michel Quenardel et Philippe Marin, étudiants au Laboratoire de Géologie du S. P. C. N. de la Faculté des Sciences de Paris.

Les Mollusques se répartissent sur plus de 200 espèces, déterminées jusqu'ici par M[lle] Nadège Toutin et M. Louis Gougerot. Cette faune marine est celle d'un dépôt littoral calme à nourriture abondante et reflète un faciès d'herbier.

Jusqu'à présent, dix espèces de Mammifères ont été reconnues. Elles sont représentées par des fragments de mâchoires plus ou moins complets, dents isolées et os des membres de petite taille, principalement carpiens, tarsiens et métapodes. Les os comme les dents ne sont ni déformés ni écrasés et la plupart n'ont subi aucune sorte de roulage par les eaux. Cet excellent état des pièces, même des plus fragiles, plaide en faveur d'un ensevelissement très rapide après la mort et non loin du lieu de la noyade. La variété des espèces rencontrées et leur concentration sur un espace aussi restreint semblent indiquer qu'une crue unique et subite d'un petit fleuve côtier a surpris les animaux dans un périmètre assez grand et les a charriés jusqu'à son embouchure, non loin de laquelle ils se sont échoués, peut-être sur un haut-fond du type de ceux qu'on rencontrait, à l'époque romaine, près de l'estuaire de la Medjerda.

La liste des espèces s'établit ainsi :

Périssodactyles : *Lophiodon parisiense* Gervais; *Lophiodon* n. sp.; *Propalæotherium isselanum* Cuvier; *Pachynolophus prevosti* Gervais; *Anchilophus* sp. taille *A. dumasi*; *Plagiolophus* sp. taille *P. annectens*; *Palæotherium eocænum* Gervais.

Artiodactyles : *Ruminantia* g. sp. indét.

Carnivores : *Hyænodon* cf. *schlosseri* Rutimeyer.

Lophiodon parisiense appartient à la lignée des Lophiodons tapiroïdes, caractérisés par des molaires supérieures aux cônes externes plus individualisés que chez les Lophiodons de l'autre lignée, dite rhinocéroïde.

On ne connaissait pas jusqu'ici de Lophiodon tapiroïde dans l'Auversien. *Lophiodon parisiense* représentait la lignée dans le Lutétien et *Lophiodon thomasi* son descendant dans le Marinésien (niveau de Ducy). Le Lophiodon du Guépelle montre que le saut évolutif entre les deux espèces s'est produit entre l'Auversien et le Marinésien.

Un autre Lophiodon d'une espèce nouvelle est représenté par une unique prémolaire. Comme chez tous les Lophiodons bartoniens, qu'ils soient de la lignée tapiroïde ou de la lignée rhinocéroïde, cette prémolaire supérieure possède deux tubercules internes. Elles est donc plus évoluée que celle du *Lophiodon parisiense* qui apparaît au Guépelle comme un attardé.

Propalæotherium isselanum était déjà connu dans le Lutétien inférieur (Argenton-sur-Creuse), le Lutétien supérieur (Issel, Lissieu) ainsi que dans le Bartonien inférieur du Minervois.

Pachynolophus prevosti, par contre, n'avait été signalé que dans le Lutétien. Le *Plagiolophus* du Guépelle, pauvrement représenté, est de la taille du *P. annectens*. Cette espèce est connue du Lutétien supérieur au Stampien. *Palæotherium eocænum* n'était connu avec certitude que dans le Lutétien.

Parmi les ossements, nous avons encore reconnu les restes d'un Ruminant proche des Gélocidés et ceux d'un animal plus petit encore, représentant peut-être un Insectivore. Les Carnassiers, enfin, sont représentés par une canine supérieure de *Hyænodon* de la taille du rarissime *H. schlosseri* du Lutétien de Lissieu et du Sidérolithique d'Egerkingen.

La faune du Guépelle montre donc plus d'affinités avec les faunes du Lutétien qu'avec celles du Bartonien moyen et supérieur.

Le gisement de Mammifères du Guépelle est le plus riche découvert au centre du bassin de Paris depuis les recherches de Cuvier à Montmartre. Le premier intérêt de la faune qu'il contient est de préciser la répartition stratigraphique des espèces rencontrées, car jusqu'ici le Bartonien inférieur n'avait pas donné de beaux gisements de Mammifères. D'autre part, c'est la première fois dans l'Éocène du bassin de Paris, qu'un gisement de Mammifères permet l'établissement d'une corrélation rigoureuse entre les faunes terrestres et des faunes marines parfaitement datées.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(Institut de Paléontologie
du Muséum National d'Histoire Naturelle,
8, rue Buffon, Paris, 5e
et Laboratoire de géologie du S.P.C.N.
1, rue Guy de la Brosse, Paris, 5e.)

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte de Dicynodontes (Reptiles Thérapsides) dans le Trias du couloir d'Argana (Atlas occidental marocain).* Note (*) de M. **Jean-Michel Dutuit**, présentée par M. Camille Arambourg.

Dans une Note précédente (¹), nous avons donné un premier aperçu de la faune de Vertébrés du Trias continental marocain. D'après les observations faites en 1963 sur l'un des gisements découverts, nous avions noté la ressemblance des ossements recueillis avec ceux de certains Dicynodontes. C'est ce que nous confirmons ici.

Les premiers résultats de la préparation au laboratoire des fossiles recueillis dans l'un des gisements découverts en 1963 mettent en évidence qu'une faune de Reptiles Dicynodontes a existé au Trias marocain, associée dans le gisement considéré à une espèce de Stégocéphale Stéréospondyle pour le moment indéterminée. C. Arambourg avait déjà émis l'opinion qu'une des dents qu'il étudia en 1960 (²) pouvait être celle d'un Reptile mammalien. Cette dent provenait des grès roses, niveau de la série d'Argana supérieur à celui où ont été trouvés les fossiles dont nous parlons ici. Ces restes viennent de la deuxième barre repère gréseuse du niveau des grès bruns dans l'ancienne nomenclature de Duffaud; ce qui correspond à la base du niveau des « grès et argiles de l'Assif Irohalène » dans la nomenclature aujourd'hui admise pour le Trias d'Argana. Ce gisement est situé au voisinage du col du Tizi Machou.

Les premiers restes de Dicynodontes dégagés sont :

— un *humerus* complet, de très bonne conservation, de structure massive très proche de celle de *Kannemeyeria*. Il présente une crête deltopectorale forte, un foramen entépicondylien très net, des extrémités fortement élargies et une diaphyse courte et étroite;

— un *scapulum* presque complet de 55 cm de long et plusieurs autres têtes distales de *scapulum* appartiennent probablement à la même espèce que l'*humerus*;

— une partie de l'arrière-crâne d'un grand Dicynodonte; essentiellement les volets du *squamosal* et le bord postérieur de la fenêtre temporale;

— un fragment de la partie antérieure d'un crâne. Y sont figurés : les *prémaxillaire, maxillaire, nasal, jugal* droits, une partie du bord de l'orbite droit. La racine d'une très grande canine est incluse dans le *maxillaire.*

— Les autres fragments craniens jusqu'à présent recueillis et dégagés sont plus fragmentaires et ne peuvent être analysés sans étude approfondie.

D'autres os ou fragments osseux nécessiteront une étude moins superficielle avant que nous puissions en tirer des conclusions. Il semble toutefois que plusieurs espèces soient ici fossilisées. C'est ce que pourrait confirmer le polymorphisme des dents caniniformes recueillies dans ce gisement.

Une troisième mission aura lieu en 1965 dans le domaine permo-triasique de l'Atlas occidental. Compte tenu des résultats déjà brièvement exposés, les objectifs de cette mission seront, en plus de la poursuite des fouilles sur les gisements les plus importants déjà recensés :

— d'une part la recherche dans les termes de base de la série d'Argana, qui sont d'âge encore incertain, et aussi dans tous les niveaux argileux, des formes, plus petites que celles trouvées dans les grès, ayant des chances de s'y rencontrer. Les gisements déjà découverts sont en effet pour la plupart situés dans des niveaux gréseux;

— d'autre part de poser les bases d'une prospection systématique du bassin « permo-triasique » oriental (sud-est de Marrakech).

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1285.

(2) *Bull. Soc géol. Fr.*, 7e série, 2, n° 2, 1960, p. 172-177, 4 figures, 1 planche.

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum National d'Histoire naturelle*, 8, *rue Buffon Paris*, 5e.)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Un microbios à Chitinozoaires dans le Paléozoïque du Queensland (Australie).* Note (*) de M. **André Combaz**, présentée par M. Jean Piveteau.

Desmochitina complanata Eisenack a été trouvé en abondance dans un niveau microconglomératique de l'Ordovicien du Queensland. Cette découverte apporte la preuve de la répartition mondiale des Chitinozoaires connus jusqu'ici dans les quatre autres continents, mais jamais encore signalés en Australie.

Bien connus dans les terrains d'âge ordovicien à dévonien d'Asie, d'Europe, d'Amérique et d'Afrique, les Chitinozoaires n'ont pas encore été signalés, à notre connaissance, en Océanie.

Depuis quelques mois cependant, nous avons reconnu l'existence de ces organismes dans le continent australien. Près de Bédourie (Queensland) un sondage ([1]) de reconnaissance pétrolière appelé Bédourie S. H. nº 1 (S 24º 04′ - E. 139º06′) a pénétré des formations argilo-silteuses vert clair de l'Ordovicien à 237,50 m, sous une couverture argilo-gréseuse du Mésozoïque. Le microbios généralement très pauvre, observé dans ces sédiments, est constitué de *Leiosphæridia* cf. *reticulata* Eisenack ([2]), caractérisés par un tégument fin, plissé, finement et souvent imparfaitement réticulé, et par l'existence non constante d'un pylome.

A la cote 294,30 m, on remarque un niveau microconglomératique gréso-argileux à galets d'argile. Dans le ciment de cet horizon apparaissent en lames minces, de nombreux *Desmochitina complanata* Eisenack. Dégagés de la roche par macération chimique, ces microorganismes se retrouvent très nombreux, et en bon état de conservation. Leurs caractères sont identiques aux *Desmochitina complanata* décrits par Eisenack ([3]) et connus dans le reste du monde :

Forme discoïdale; pseudostome souligné par une collerette très courte (*fig.* 1 et 11) et pourvu ou non d'un opercule (*fig.* 1 à 5). Surface pratiquement lisse ([4]). Tégument à structure striée concentriquement, surtout apparente sur la face interne du fond, avec au centre la marque aborale (*fig.* 1). Certains éléments sont superposés coaxialement (fond de l'un contre opercule de l'autre) (*fig.* 6) marquant ainsi l'existence de chaînes chez ces organismes, comme nous en avons déjà observé au Sahara. Ce caractère apporte une justification à leur assimilation aux *Desmochitina* comme l'a proposé Eisenack en 1932. L'opercule présente, lui aussi, une structure concentrique plus ou moins apparente avec un anneau étroit et sombre bien net, et une tache centrale circulaire (*fig.* 7 à 10). Une frange membraneuse étroite, subsiste parfois à sa périphérie (*fig.* 10). La couleur est ambrée à brune et la taille varie de 70 à 90 μ (diamètre moyen de l'opercule : 40 μ).

Les opercules se rencontrent couramment à l'état isolé (*fig.* 7 à 10). Ils sont facilement identifiables. Quelques *D. complanata* ont pu être observés de profil (*fig.* 11 et 12). Malgré leurs déformations, on constate ici leur parenté avec d'autres *Desmochitina*, dont le rapport hauteur/largeur est généralement plus élevé.

Il est indubitable que ce type d'organismes, auquel il convient de rapporter le genre *Hœgisphæra* Staplin 1961 ([5]), appartient au groupe des Chitinozoaires. Il est toutefois permis de se demander s'il ne conviendrait pas de les ranger dans un genre à part. Les *Desmochitina* Eisenack, qui ont en commun la faculté de former des chaînes, n'en présentent pas moins entre eux de profondes différences morphologiques : degré d'aplatissement antéro-postérieur, survivance ou non de la collerette, réduction du prosome ([6]), sensible évolution du mode de liaison entre les individus constituant les chaînons.

D. complanata Eis. se trouve très éloigné, sous ces différents points de vue, de *D. erratica* Eis. entre autres, mais assez proche de *D. margaritana* Eis. Par ailleurs, on sait depuis plusieurs années, que le fait d'être réunis en une chaîne ne peut plus être considéré comme un caractère propre aux *Desmochitina*. En effet, les genres *Eremochitina*, *Urochitina* par exemple peuvent également se présenter en chaînes comportant parfois de nombreux individus. Une révision systématique des Chitinozoaires, et plus particulièrement du genre *Desmochitina* Eisenack, s'impose donc désormais.

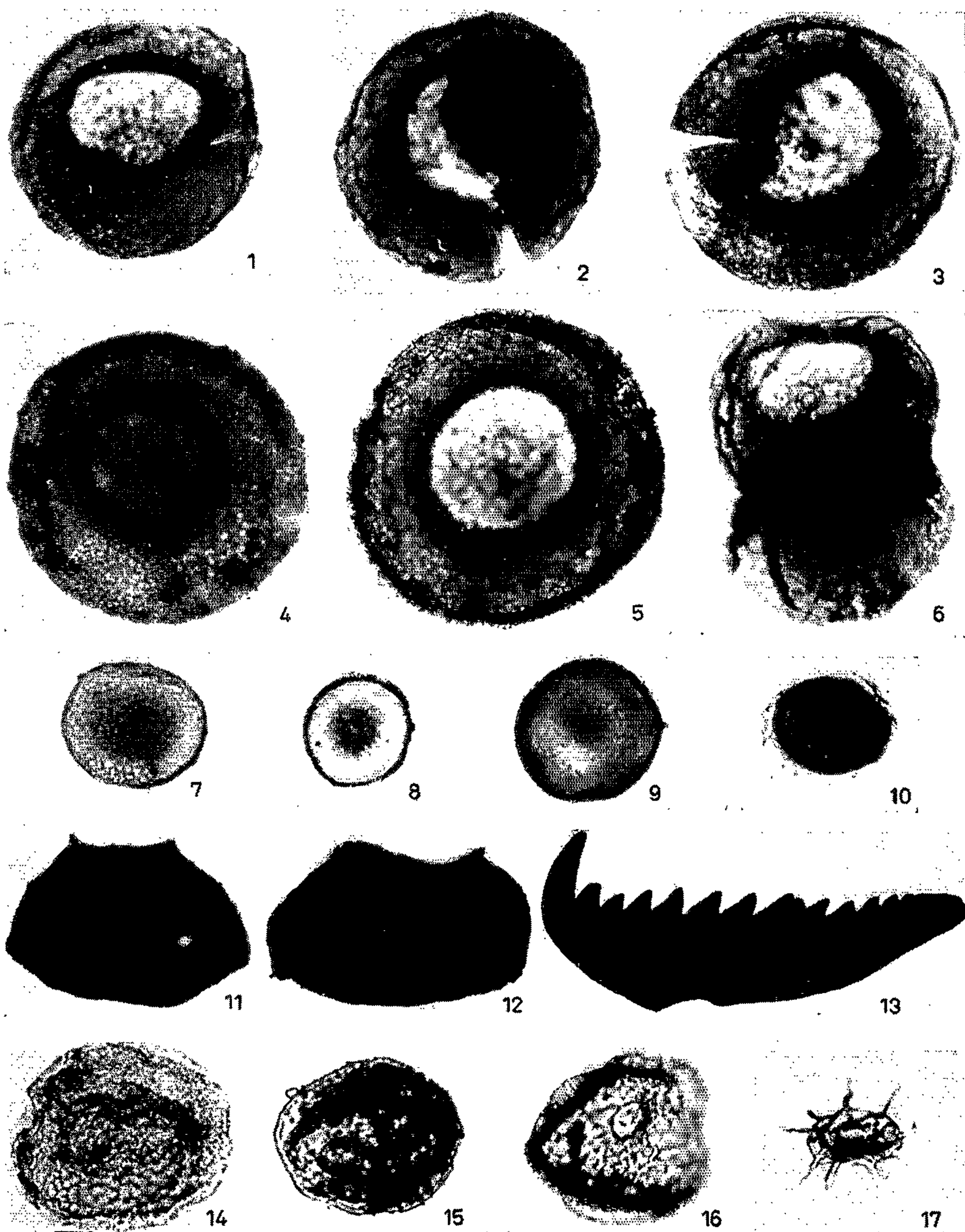
On peut en outre soupçonner l'existence, dans ce sondage, d'autres espèces de Chitinozoaires, mais on n'a jusqu'ici récolté de ceux-ci que de rares fragments. Par contre, d'assez nombreux Scolécodontes accompagnent ces organismes (*fig.* 13). Les *Leiophæridia* cf. *reticulata* Eis. (*fig.* 14 à 16) sont également communes dans ce niveau, à côté de quelques *Micrhystridium* sp. (*fig.* 17).

Une telle association, banale dans le Paléozoïque, est peu significative du point de vue stratigraphique. Ce qui est remarquable ici, c'est la dominance très marquée des *Desmochitina complanata* Eis. ([7]) dont la fréquence est de l'ordre de 90 %.

Ainsi, par cette découverte, est apportée une nouvelle preuve du cosmopolitisme des Chitinozoaires et plus spécialement des *Desmochitina complanata* Eis.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 12 : *Desmochitina complanata* Eis. 1, vue apicale, marque aborale et collerette visibles; 2, opercule déplacé; 3, texture striée du tégument apparente; 4, forme obturée par l'opercule bien en place; 5, feutrage superficiel; 6, vestige de chaîne; 7 à 9, opercules isolés; 10, frange membraneuse; 11 et 12, vue équatoriale avec courte collerette bien visible. — Fig. 13 : Scolécodonte. — Fig. 14 à 16 : *Leiosphæridia* cf. *reticulata* Eis. — Fig. 17 : *Micrhystridium* sp. (*fig.* 1 à 12 et 14 à 17 : G×450; *fig.* 13 : G×113 env.)


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17

(*) Séance du 15 mars 1965.

(¹) Sondage de la French Petroleum Company (Australia), filiale de la Compagnie Française des Pétroles.

(²) A. Eisenack, *Z. Gesch.*, 14, 1931, p. 27, *pl.* 3, *fig.* 7.

(³) A. Eisenack, *Palæont. Z.*, 14, 1932, *pl.* 12, *fig.* 24-25, p. 272.

(⁴) Un léger feutrage apparaît toutefois chez certains individus (*fig.* 5).

(⁵) F. L. Staplin, *Palæontology*, 4, 1961, *pl.* 50, *fig.* 5-7, p. 392.

(⁶) A. Combaz et Cl. Poumot, *Rev. Micropal.*, 5, 1962, p. 147-160.

(⁷) Il n'est pas sans intérêt de rappeler que cette espèce était abondante dans le galet de calcaire à Crinoïdes du Diluvium baltique où elle fut décrite pour la première fois.

(*Laboratoire Central de la Compagnie Française des Pétroles,*
114, Cours Gallieni Bordeaux
et *Laboratoire de Micropaléontologie*
de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.)

EMBRIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Célastracées. Développement de l'embryon chez l'*Evonymus europæus L. Note (*) de M. **Jean-Charles Mestre**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogenèse de l'*Evonymus europæus* répond au type embryonomique du *Geum urbanum*. La présence de ce même type chez le *Rhamnus Frangula* et le *Ceanothus azureus* permet de confirmer les affinités profondes des Célastracées et des Rhamnacées. De même se précisent les liens qui unissent les Buxacées à l'ordre des Célastrales.

La famille des Célastracées n'a donné lieu jusqu'ici qu'à fort peu d'études embryogéniques [(1), (2)]. Aussi avons-nous tenté d'établir, avec toute la rigueur désirable, le processus de développement de l'*Evonymus europæus* L.

Chez cette espèce, à partir de l'œuf, un proembryon bicellulaire s'établit au moyen d'une paroi horizontale (*fig.* 1); deux éléments *ca* et *cb* superposés sont ainsi formés. Le blastomère *cb* subit un cloisonnement horizontal (*fig.* 2, 3, 4) et donne naissance à deux cellules superposées *m* et *ci*. La division de la cellule *ca* par une cloison nettement inclinée par rapport à l'axe du proembryon, engendre deux éléments juxtaposés *a* et *b* (*fig.* 4, 5) qui ne sont pas homodynames.

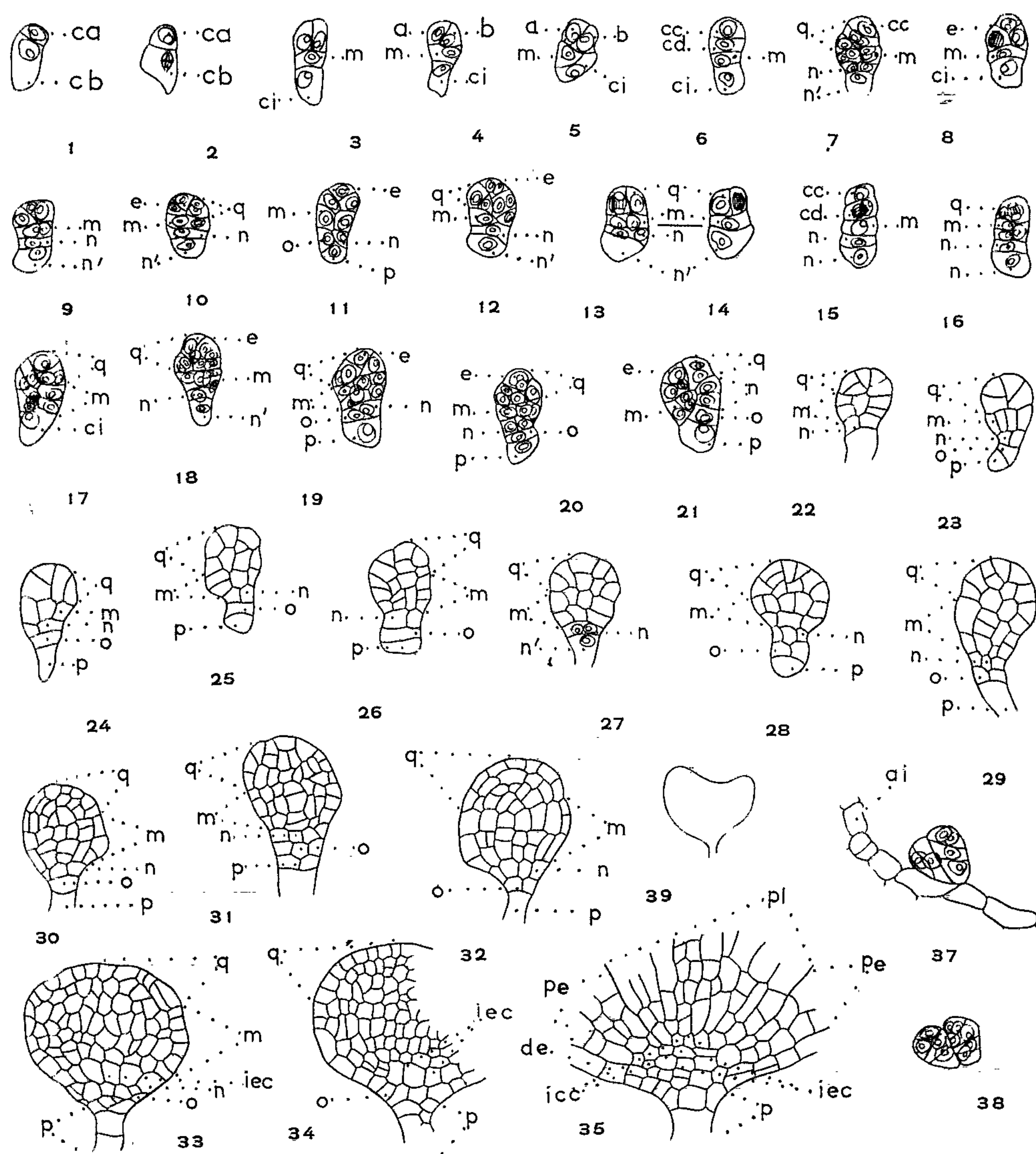
Ainsi s'établit-il avec une grande régularité et dans la quasi-totalité des individus observés une tétrade de la catégorie B_2 (*fig.* 4, 5). A partir de cette tétrade, on assiste très précocement à la différenciation d'une cellule épiphysaire engendrée par le cloisonnement de la cellule *a* de la tétrade (*fig.* 8). Issus de la cellule *ci*, deux blastomères superposés *n* et *n'* se forment alors (*fig.* 9 et 10).

Dès ce stade apparaissent de grandes différences dans la puissance de division des cellules des étages *q* et *m* et de celles des assises *n* et *n'*. Parfois, l'élément *ci* n'a pas encore donné naissance aux blastomères *n* et *n'*, que les étages *q* et *m* comprennent déjà de nombreuses cellules (*fig.* 17). Les éléments *n* et *n'* demeurent unicellulaires (*fig.* 18-19) alors que l'assise *m* comprend deux couches de cellules. Pourtant, certains embryons (*fig.* 20) semblent manifester plus de régularité dans la vitesse de division des blastomères des différents étages. Quoi qu'il en soit, on assiste à la formation d'un embryon à cinq étages *q*, *m*, *n*, *o*, et *p* possédant à sa partie apicale une épiphyse toujours très distincte dont la différenciation s'effectue très précocement (*fig.* 20, 23).

Dès ce stade, l'étage *m* possède une assez grande importance; il peut ne comporter qu'une seule assise de cellules très hautes (*fig.* 23) qui sont sur le point de se cloisonner horizontalement; mais, le plus souvent, des divisions transversales (*fig.* 22, 25, 26) ont déjà eu lieu; ces cloisons provoquent la mise en place de deux assises cellulaires à partir de l'étage *m*,

phénomène que nous avons déjà vu se réaliser parfois à un stade beaucoup plus précoce (*fig.* 17, 18, 19).

L'étage *q*, au sommet duquel on distingue très nettement le massif de cellules épiphysaires qui donnera naissance au point végétatif, engendre la partie cotylée *sensu lato*.



Evonymus europæus L. Les principaux stades du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale; *cb*, cellule basale; *q*, quadrants; *m*, cellule-fille supérieure de *cb*; *ci*, cellule-fille inférieure de *cb*; *n*, cellule-fille supérieure de *ci*; *n'*, cellule-fille inférieure de *ci*; *o*, cellule-fille supérieure de *n'*; *p*, cellule-fille inférieure de *n'*; *a* et *b*, cellules-filles de *ca*; *cc*, cellule supérieure de la tétrade; *cd*, cellule subterminale de la tétrade; *e*, épiphyse; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire; *icc*, initiales du cylindre central; *ai*, assise interne du tégument. La figure 35 correspond au détail de la partie basale de l'embryon représenté par le schéma 39. (G × 346 pour les figures 1 à 34 et 37-38; 87 pour la figure 35 et 20 pour la figure 39.)

L'assise *m* est parfaitement reconnaissable à ses deux couches cellulaires (*fig.* 28, 29, 30, 32). La segmentation transversale de certaines cellules de la couche *m* conduit à l'établissement d'un étage comportant trois assises cellulaires (*fig.* 31, 33) qui sont à l'origine de la partie hypocotylée.

Les cellules de l'élément *n* se divisent peu; elles forment longtemps un étage de quatre cellules circumaxiales (*fig.* 22, 23, 24, 25, 26). Des parois verticales séparent ensuite quelques cellules et édifient une assise formée de cellules peu nombreuses et juxtaposées (*fig.* 28, 29, 31) parmi lesquelles se différencient précocement les éléments centraux qui engendrent les initiales de l'écorce au sommet radiculaire (*fig.* 32, 33, 34, 35).

Longtemps réduite à une seule cellule (*fig.* 25, 26), la couche *o* donne naissance à quatre cellules circumaxiales puis à une assise d'une épaisseur de cellules qui est à l'origine des parties supérieures de la coiffe; la zone inférieure de la coiffe est édifiée par les cellules supérieures de l'élément *p* dont les cellules inférieures engendrent un suspenseur relativement court.

Par les destinées de ses blastomères, l'embryon de l'*Evonymus europæus* appartient donc au mégarchétype II. Par son appartenance à ce mégarchétype et en raison de l'inclinaison constante de la paroi séparant les deux cellules issues de *ca*, inclinaison qui facilite la différenciation très précoce d'une épiphyse, il faut assimiler le type de développement de l'*Evonymus europæus* à celui du *Geum urbanum* [3].

Il n'est pas sans intérêt de noter que certaines variations apparaissent au cours de l'embryogenèse de quelques individus. Nous avons pu observer, une seule fois d'ailleurs, l'existence d'une tétrade en T de la catégorie A_2 (*fig.* 3). Il est moins rare de pouvoir étudier une tétrade en B_1 (*fig.* 5) chez laquelle la division de l'élément *ci* s'effectue à l'aide d'une paroi plus ou moins oblique. Ce type de développement se retrouve de temps en temps chez quelques embryons plus âgés (*fig.* 12, 21) et, si les destinées spécifiques de chacun des étages issus du blastomère *cb* deviennent alors difficiles à définir avec exactitude, les destinées de *ca* et de *cb* sont toujours identiques à celles du type général.

Certaines formes proembryonnaires laissent penser qu'exceptionnellement, quelques embryons s'édifient à partir d'une tétrade filamenteuse en C. Nous avons pu observer seulement quatre embryons pouvant se rapporter à ce type (*fig.* 6, 7, 15 et 16). Encore faut-il préciser que si, à première vue, l'embryon figuré en 16 semble provenir d'une tétrade en C, un examen approfondi montre qu'il n'en est rien, et que c'est à la très rapide multiplication des cellules de l'étage *m* que l'embryon doit sa forme très allongée qui fait penser à tort que cet embryon dérive d'une tétrade en C. Nous avons déjà montré combien cette précoce division des cellules de l'étage *m* est fréquente chez l'*Evonymus europæus*. Ainsi trois embryons seulement (*fig.* 6, 7 et 15) tireraient leur origine d'une tétrade en C. La figure 6 représente cette tétrade caractéristique. Les deux embryons

figurés en 7 et 15 seraient d'interprétation très difficile si l'on ne voyait dans les deux cas la cellule supérieure *cc* s'arrêter totalement de se diviser et jouer ainsi au sommet de l'embryon le rôle que tient ordinairement la cellule épiphysaire; elle représente donc l'épiphyse. L'embryon dessiné en 7 est, à ce sujet, particulièrement démonstratif et montre le bien-fondé de cette interprétation.

Ainsi les éléments *cc* et *cd* engendrent-ils les mêmes parties du corps de l'embryon que celles que fournit le blastomère *ca* dans le type général de développement des embryons de l'*Evonymus europæus*. C'est la raison pour laquelle on ne distingue pas de différence chez les embryons plus âgés entre ceux qui proviennent d'une tétrade en B et ceux qui se sont édifiés au moyen d'une tétrade en C. Il faut d'ailleurs noter que ce dernier processus demeure assez exceptionnel.

En résumé, si les règles qui président à la formation de la tétrade de l'embryon de l'*Evonymus europæus* ne semblent pas encore absolument fixées, il n'en est pas de même des lois qui définissent les destinées des différents étages du proembryon. Celles-ci sont nettement déterminées et ne comportent pas d'exception. Deux exemples très nets de polyembryonie ont pu être notés. Ils concernent uniquement de jeunes embryons car ce phénomène ne semble jamais se retrouver dans des ovaires âgés.

L'appartenance de l'embryogenèse de l'*Evonymus europæus* au type *Geum* auquel se rattachent également le *Rhamnus Frangula* (4) et le *Ceanothus azureus* (5) de la famille des Rhamnacées, permet de confirmer les profondes affinités qui unissent les Célastracées et les Rhamnacées. C'est au même type *Geum* que se rapporte le développement du *Buxus sempervirens* (6).

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) R. D. ADATIA et S. G. GAUDE, *Plant Embryology*, Symposium, 1962, p. 1-11.
(2) A. ANDERSON, *Lunds Univ. Arsskr*, II, sect. 2, 1931, p. 1-110.
(3) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 1070 et 1197.
(4) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 39.
(5) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1673.
(6) DANG-VAN-LIEM, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1844.

*(Laboratoire de Botanique générale,
Faculté de Pharmacie de Paris,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.)*

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations phyllotaxiques provoquées chez l'Ortie* (Urtica dioica L.). Note (*) de M. **Jean-Edme Loiseau**, présentée par M. Lucien Plantefol.

A la suite d'une blessure localisée de l'anneau initial, la décussation a été remplacée, chez 10 plantes sur 93, par une disposition alterne ou spirodistique. La suppression de l'une des deux hélices foliaires, établie dans un cas, est probable dans sept autres. L'Ortie se révèle douée d'une forte capacité de régularisation : la modification phyllotaxique obtenue chez un petit nombre de sujets, ne se maintient pas; les tiges font retour à la décussation.

Nous avons cherché à supprimer l'un des deux centres générateurs foliaires de l'Ortie, plante à phyllotaxie décussée, en détruisant partiellement, à l'aide d'une aiguille de verre, la zone organogène du méristème apical (*fig.* 1). Nous utilisons des rameaux axillaires prélevés dans une population homogène, à la base des tiges principales, repiqués en pots sur sable de rivière non lavé ou mis sur l'eau. Les plus jeunes portent 6 à 7 paires de feuilles épanouies; leur point végétatif renferme un anneau initial bien marqué. Les apex des rameaux plus âgés, pourvus de 8 à 16 paires de feuilles épanouies, sont parvenus à la phase intermédiaire : leur zonation s'estompe par suite de l'entrée en activité du *corpus* [1]. L'expérience commence à la mi-avril et les plantes sont examinées périodiquement pendant 4 mois. Après un mois et demi, les tiges mises sur l'eau sont transplantées sur sable pour leur permettre un développement complet.

Les réactions cytohistologiques du méristème à la blessure [1] ne diffèrent pas de celles décrites chez l'*Impatiens roylei* [2]. La constitution des tiges obtenues est résumée dans le tableau suivant :

Matériel expérimental.	52 tiges sur sable.	41 tiges sur eau.
Pas de variation phyllotaxique (reconstitution immédiate)	15	13
Une seule feuille est supprimée (reconstitution subimmédiate)	16	14
Feuilles alternes, « dispersées »	4	4
Phyllotaxie spirodistique		2
Sommets différenciés ne poursuivant pas leur développement	17	8

Les tiges à phyllotaxie alterne peuvent être réparties en deux catégories : — *a*. Une tige présente un faux verticille hélicoïdal (*fig.* 2 et 3) dont la dernière feuille [4] vient se superposer à la première [1]. Le faux verticille

a une constitution identique à ceux du *Polygonatum multiflorum* ([3]); il témoigne de l'existence d'une seule hélice foliaire. Au-dessus de lui, la phyllotaxie décussée est restaurée; *b*. Sept tiges portent, au-dessus de l'escarre de blessure, des feuilles pour la plupart isolées, séparées par des entrenœuds allongés (*fig.* 4); parfois, deux feuilles se groupent au même niveau. L'orientation de l'axe se modifie à chaque nœud et la tige prend une allure en zigzag. La disposition spiralée n'est pas durable : les apex ont régularisé leur phyllotaxie après avoir formé de 3 à 7 feuilles. Comme chez les Labiées ([4]), le retour à la décussation se produit brusquement. Il est précédé par une augmentation de la divergence (*fig.* 4). Dans la partie alterne, on peut tracer, soit une hélice (feuilles successives), soit

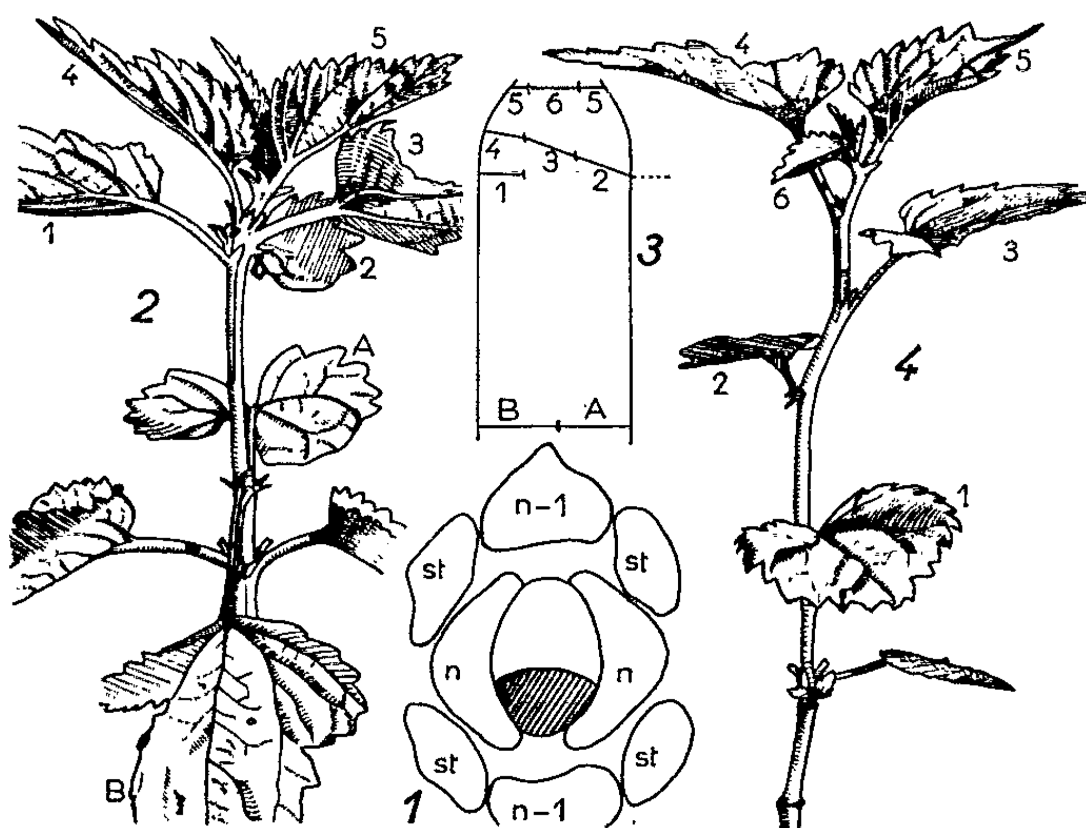


Fig. 1. — Coupe transversale dans un apex à la fin du deuxième tiers du plastochrone. Indication, en hachure, de la partie détruite qui comprend la région latérale où se constitue un initium foliaire et la zone avoisinante du méristème apical. (Lorsque l'opération est effectuée au début du plastochrone, elle supprime un jeune primordium et une partie du méristème apical). La profondeur de la lésion atteint, d'une façon générale, de 100 à 150 μ. *n*, *n* — 1 : feuilles de la dernière et de l'avant-dernière paire; st : stipules.

Fig. 2. — Tige à faux verticille, 3 mois après l'intervention qui a détruit l'initium opposé à celui de la feuille 1. Les quatre pièces du faux verticille (1 à 4) sont juxtaposées et légèrement soudées à la base par leurs stipules le long d'une spirale sénestre qui matérialise l'hélice foliaire. Ces feuilles, à l'exception de la f. 1, s'insèrent obliquement sur la tige. Au-dessus de 4, la régularisation intervient et les feuilles se groupent par paires décussées. A et B : feuilles présentes, à l'état de primordiums, au moment de l'intervention.

Fig. 3. — Diagramme d'insertions de la tige à faux verticille.

Fig. 4. — Tige à feuilles alternes, 3 mois après le traumatisme, très important, qui a supprimé un jeune primordium et près de la moitié du méristème apical. 1, feuille restante du verticille mutilé; 1 à 6, feuilles alternes entre lesquelles la divergence augmente, de sorte que 5 et 6 sont presque opposées. Avec les deux feuilles suivantes, opposées et orientées perpendiculairement à la paire 5-6, la phyllotaxie décussée s'établit. Les axillaires qui se développaient vigoureusement ont été sectionnés.

deux (f. 1, 3, 5, 7 et f. 2, 4, 6, *fig.* 5 à 8) : la contiguïté est assurée et elle se produit de façon variable dans les deux cas.

L'interprétation par une hélice foliaire nous semble préférable : tout se passe comme si une feuille manquait à chaque nœud, les entrenœuds présentant une longueur normale. Le brusque retour à la décussation laisse penser que les corrélations fonctionnelles entre centres générateurs s'établissent, avec toute leur intensité, dès que deux centres sont présents.

Les deux bourgeons spirodistiques ont été débités au microtome avant d'avoir subi la régularisation. Leurs feuilles peuvent être réparties, en respectant le principe de contiguïté, soit sur une, soit sur deux hélices foliaires. Nous ne pouvons faire un choix entre les deux tracés possibles.

Notre expérience révèle la forte capacité de régularisation de l'Ortie. Quand elle se termine, toutes les tiges conservées en culture ont régularisé

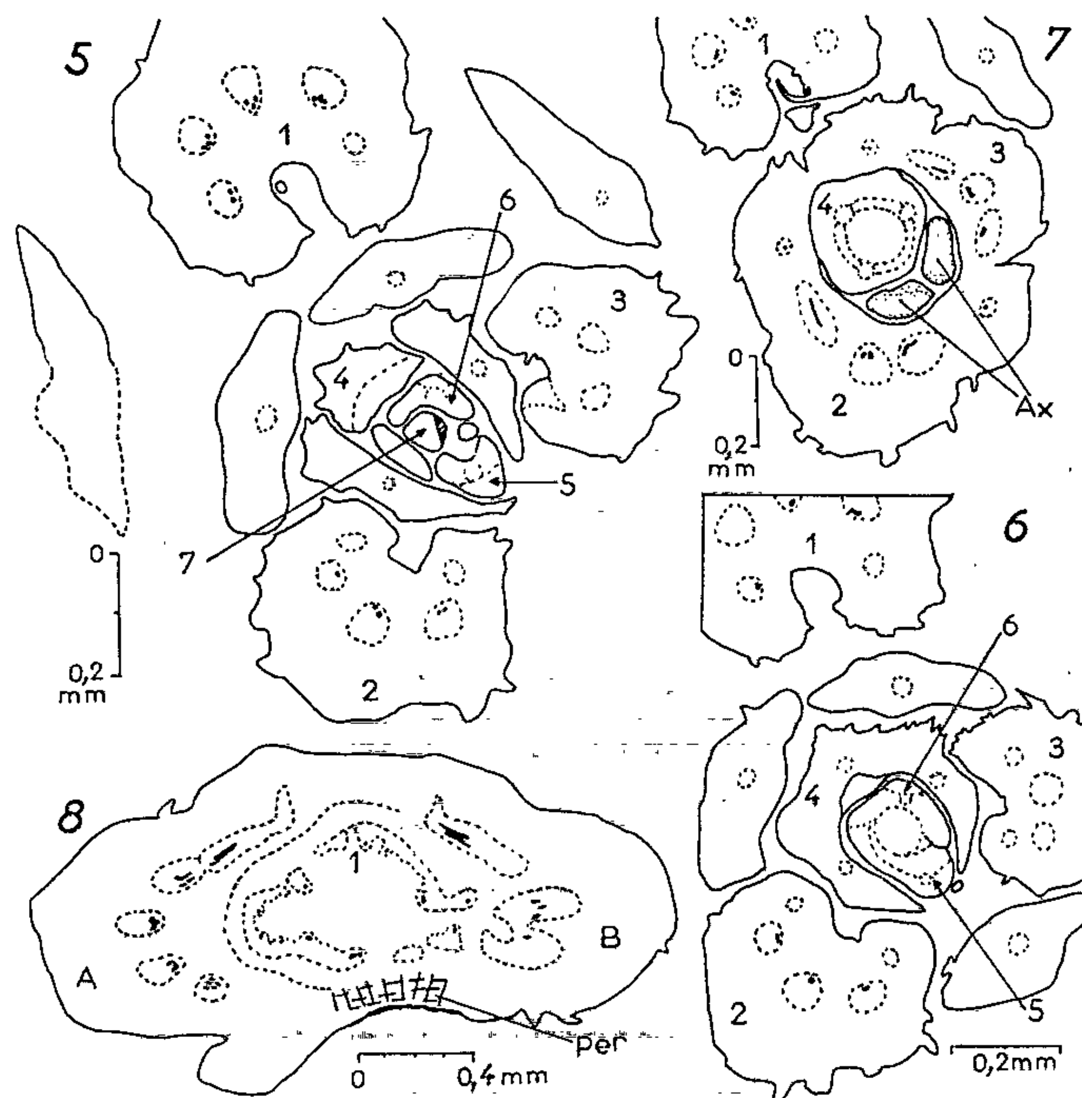


Fig. 5 à 8. — Coupes transversales dans un bourgeon alterne prélevé 2 mois après destruction du primordium opposé à celui de la feuille 1. Les feuilles, numérotées à partir de la f. 1, dans l'ordre de leur rattachement à la tige, divergent fortement et de façon quelque peu variable (174° entre 4 et 5, 140° entre 5 et 6). Mis à part le primordium 7, encore au début de son développement, elles couvrent, comme dans la plante normale, des arcs de 180°, sauf 4 dont la base s'étend davantage (*fig.* 6). Les feuilles 5 et 6, situées au même niveau (*fig.* 6) sont comparables à deux feuilles voisines du faux verticille (*fig.* 2); 6 n'a qu'une stipule. Les feuilles 2 et 3, nées dans le périderme cicatriciel, ont des axillaires très rapprochés l'un de l'autre qui semblent s'insérer sur une base commune (*fig.* 7). L'ensemble peut être interprété comme une feuille bivalente complètement divisée en deux parties, par comparaison avec d'autres sujets qui possèdent, à la même place, une feuille bivalente moins profondément divisée et pourvue d'un seul axillaire. Entre les deux feuilles A et B qui précèdent 1 (*fig.* 8), un reste de périderme cicatriciel (per) indique la position de la blessure.

leur phyllotaxie, soit précocement, le plus souvent (régularisation immédiate ou subimmédiate), soit tardivement (retour à la décussation après une période d'alternance).

(*) Séance du 8 mars 1965.
(1) J. REIX, *Diplôme d'Études supérieures*, Clermont-Ferrand, 1964.
(2) J.-E. LOISEAU, *Ann. Sc. nat., Bot.*, 11e série, 20, 1959, p. 123.
(3) L. PLANTEFOL, *Ann. Sc. nat., Bot.*, 11e série, 7, 1946, p. 223.
(4) R. SNOW, *New Phyt.*, 41, 1942, p. 108-124.

(*Faculté des Sciences de Botanique*
4 et 6, rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Culture* in vitro *du* Castanea sativa : *action de la kinétine sur les méristèmes axillaires et terminaux au cours de la première année du développement.* Note (*) de Mme **Madeleine Codaccioni**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'action de la kinétine sur les points végétatifs d'une plantule ou d'un jeune plant de *Castanea* dépend des stades atteints par les méristèmes au moment de la mise en présence avec le produit.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit les effets de la kinétine (à la concentration de 10^{-7} M) sur la germination du *Castanea* : un des méristèmes axillaires des cotylédons édifie une pousse feuillée, tandis que la gemmule meurt. Or ce résultat n'est obtenu que si la germination n'a pas encore commencé; c'est ce qui nous a conduite à étudier les effets de la kinétine pendant la germination et au cours de la première année du jeune plant.

1. *Les faits observés* ont permis de distinguer plusieurs périodes au cours desquelles la kinétine a des effets différents.

Période A. — Avant tout début de germination, la kinétine provoque le développement d'un méristème axillaire des cotylédons, tandis que la gemmule reste inactive.

Période B. — Lorsque la germination est commencée, à partir du moment où les quatre premières feuilles produites par la gemmule sont à l'état d'ébauche, le repiquage sur milieu contenant de la kinétine n'empêche plus le fonctionnement normal. Tout au plus observe-t-on parfois l'activité inhabituelle de l'un des méristèmes axillaires de cotylédon qui initie alors deux écailles; la gemmule n'en conserve pas moins la dominance et produit la pousse feuillée. Sur les plants témoins le repiquage ne modifie en rien le fonctionnement de la gemmule et des apex axillaires des cotylédons; ceux-ci restent au repos à un stade rudimentaire (*photos* 1 et 2). Plus tard, au cours de l'initiation des autres feuilles F_5, F_6, F_7, F_8, ..., la dominance apicale n'est toujours pas supprimée par repiquage sur milieu avec kinétine; mais on observe alors le développement accru de certains méristèmes axillaires (*photo* 3) qui demeurent au repos sur les plants témoins (*photo* 4).

Période C. — Lorsque le jeune plant comporte de sept à neuf feuilles bien développées, son repiquage sur kinétine provoque l'activité d'un méristème axillaire sans interrompre celle du méristème terminal (*photo* 5), mais cette activité apicale n'est pas durable : une ou deux feuilles sont initiées, le bourgeon se flétrit ainsi que l'axe qui le porte, et l'ensemble se détache du plant dont la croissance n'est plus assurée que par le

méristème axillaire (*photo* 6). Sur les plants témoins le repiquage sur milieu neuf provoque au contraire une recrudescence momentanée de l'activité terminale [2]. *La kinétine précipite la fin du fonctionnement terminal et provoque le débourrage anticipé d'un ou de plusieurs bourgeons axillaires* dont un seul produira la pousse feuillée. Quels sont ces bourgeons? Ils sont issus des méristèmes situés à l'aisselle des feuilles F_5, F_6, F_7, F_8, ... très rarement des feuilles F_1, F_2, F_3, F_4. En étudiant sur les plants témoins, les stades atteints par les différents méristèmes axillaires au moment du repiquage, nous avons pu déterminer que le débourrage est conditionné par le degré d'évolution : débourrent en priorité les jeunes bourgeons dont les écailles sont à l'état d'ébauche et dont les méristèmes initient les premières feuilles (*photo* 7). Lorsque plusieurs apex ont atteint ou dépassé ce stade, celui qui est le plus près du sommet prend l'avantage sur les autres. Si aucun point végétatif axillaire n'a atteint cet état au moment de l'action de la kinétine, tous les bourgeons se gonflent, plusieurs débourrent (*photo* 8), un seul produira une pousse feuillée.

2. *Interprétation des faits.* — 1° *La kinétine* ne *joue* de *rôle inhibiteur vis-à-vis des méristèmes terminaux* qu'*au cours des périodes A et C*, jamais pendant la période B. En quoi ces deux périodes diffèrent-elles de la période B?

Nous avons précédemment étudié [3] le fonctionnement des apex du *Castanea sativa*. Rappelons l'énorme accumulation de matériel cellulaire dans la gemmule avant la germination, c'est-à-dire pendant la *période A*; le diamètre de l'anneau initial atteint 500 μ dans sa plus grande

EXPLICATION DES PHOTOGRAPHIES.

Dans les photographies 3, 4, 5,
des feuilles ont été supprimées pour que les bourgeons soient visibles.

Photo 1. — Portion de l'apex de la gemmule avant germination, en coupe longitudinale dans le plan cotylédonaire.

Photo 2. — Grossissement de la photo 1, montrant le détail du méristème axillaire d'un cotylédon.

Photo 3. — Pousse obtenue par repiquage sur kinétine (10^{-7}) d'un plant prélevé au moment de l'initiation de F_7; remarquer le développement des bourgeons axillaires b_8 et b_9 sur la portion produite après le repiquage.

Photo 4. — Pousse témoin de la précédente : les méristèmes axillaires sont peu développés.

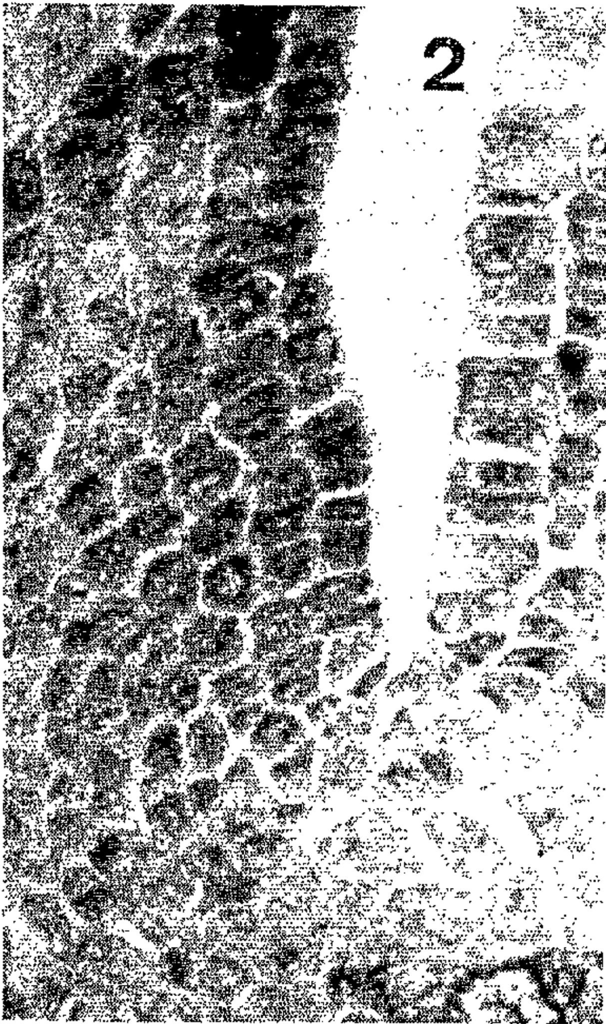
Photo 5. — Jeune plant repiqué sur kinétine alors que son méristème terminal initiait sa 10e feuille F_{10}, débourrage de deux bourgeons axillaires b_8 et b_9.

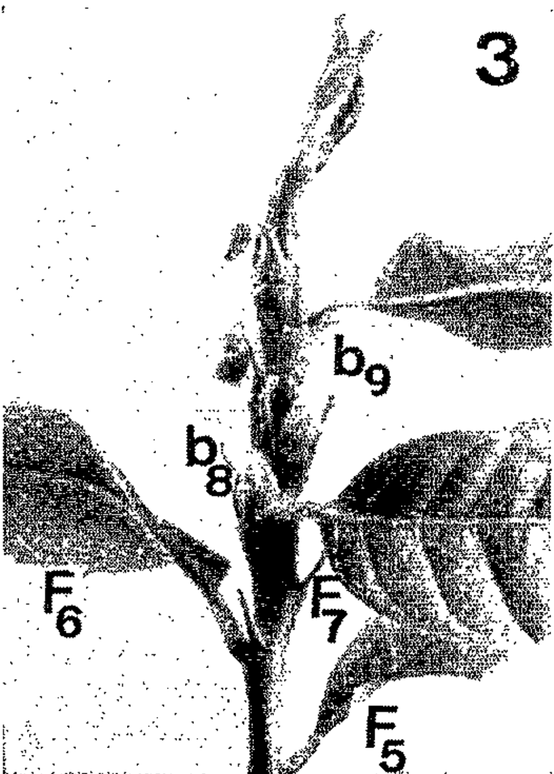
Photo 6. — Lorsque le bourgeon terminal flétri se détache du plant, le méristème axillaire produit une pousse de cinq à huit feuilles.

Photo 7. — État, au moment du repiquage, d'un méristème axillaire qui produira une pousse si le milieu contient de la kinétine. e_1 et e_2 les deux écailles.

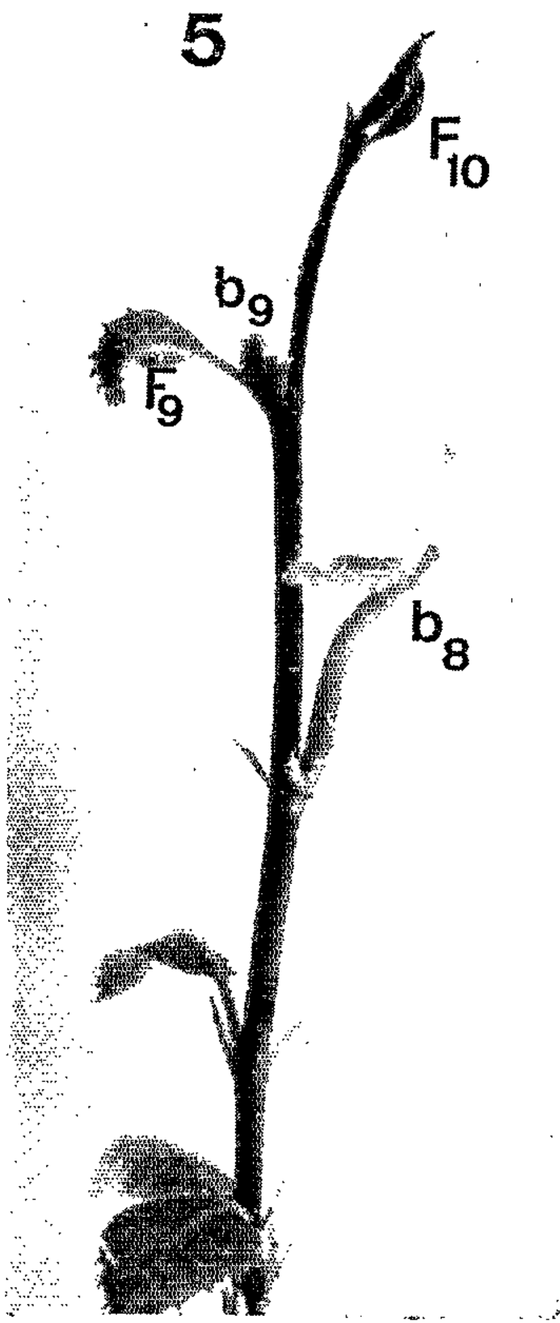
Photo 8. — Aspect d'un plant repiqué sur kinétine alors qu'aucun de ses méristèmes axillaires n'est suffisamment développé; tous entrent en activité, un seul produira une pousse.

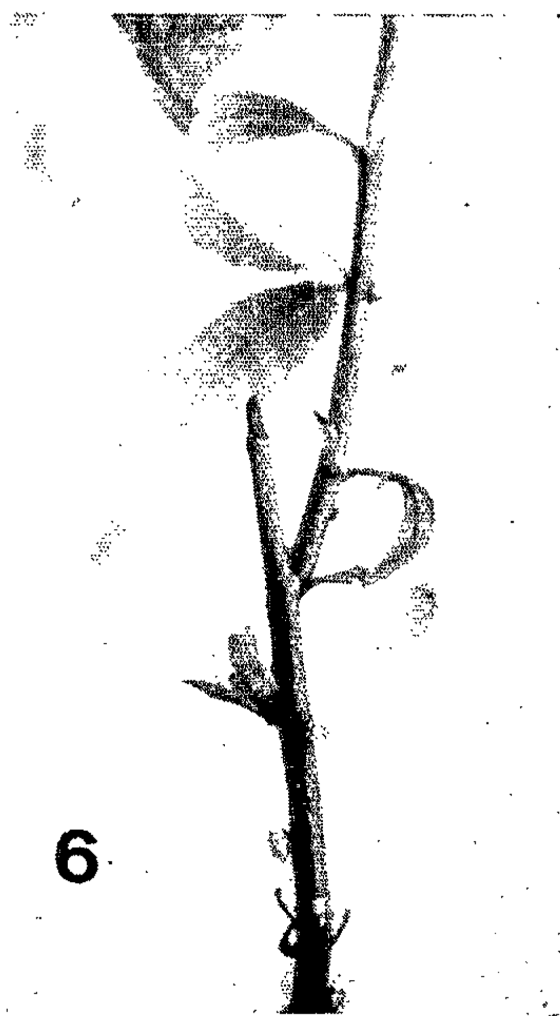

1

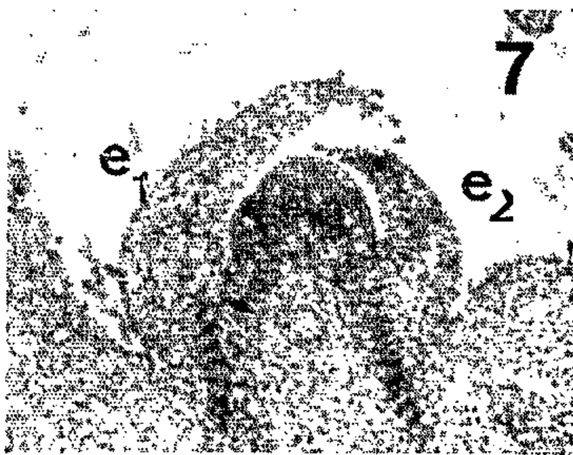

2


3
b_9
b_8
F_6
F_7
F_5


4


5
F_{10}
b_9
F_9
b_8


6


7
e_1
e_2

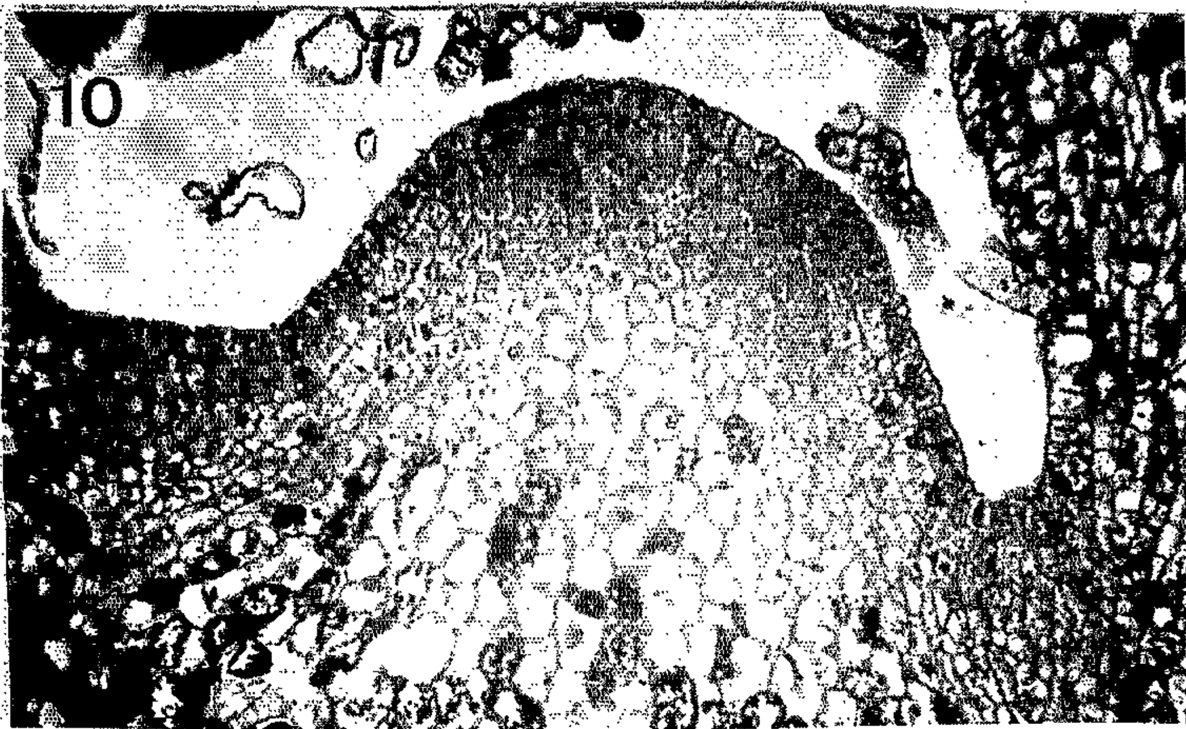

8

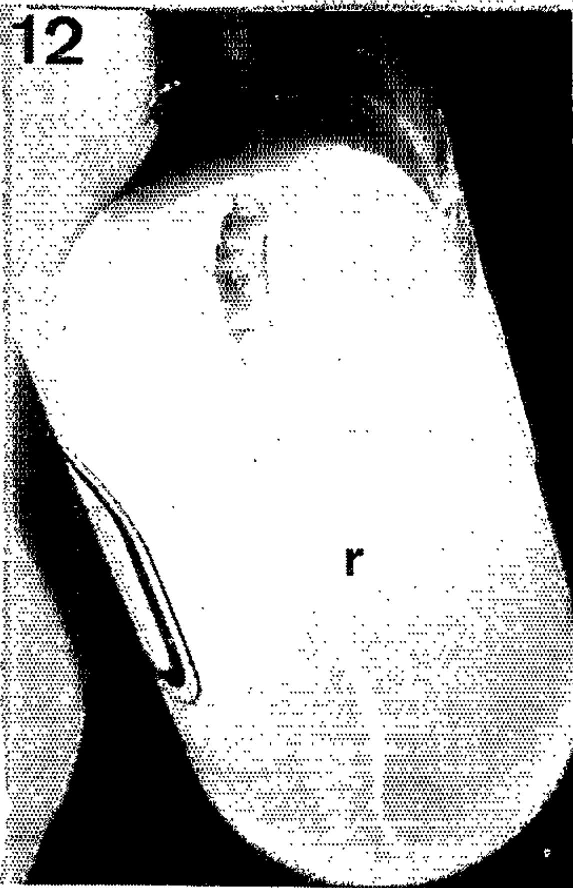
PLANCHE II.











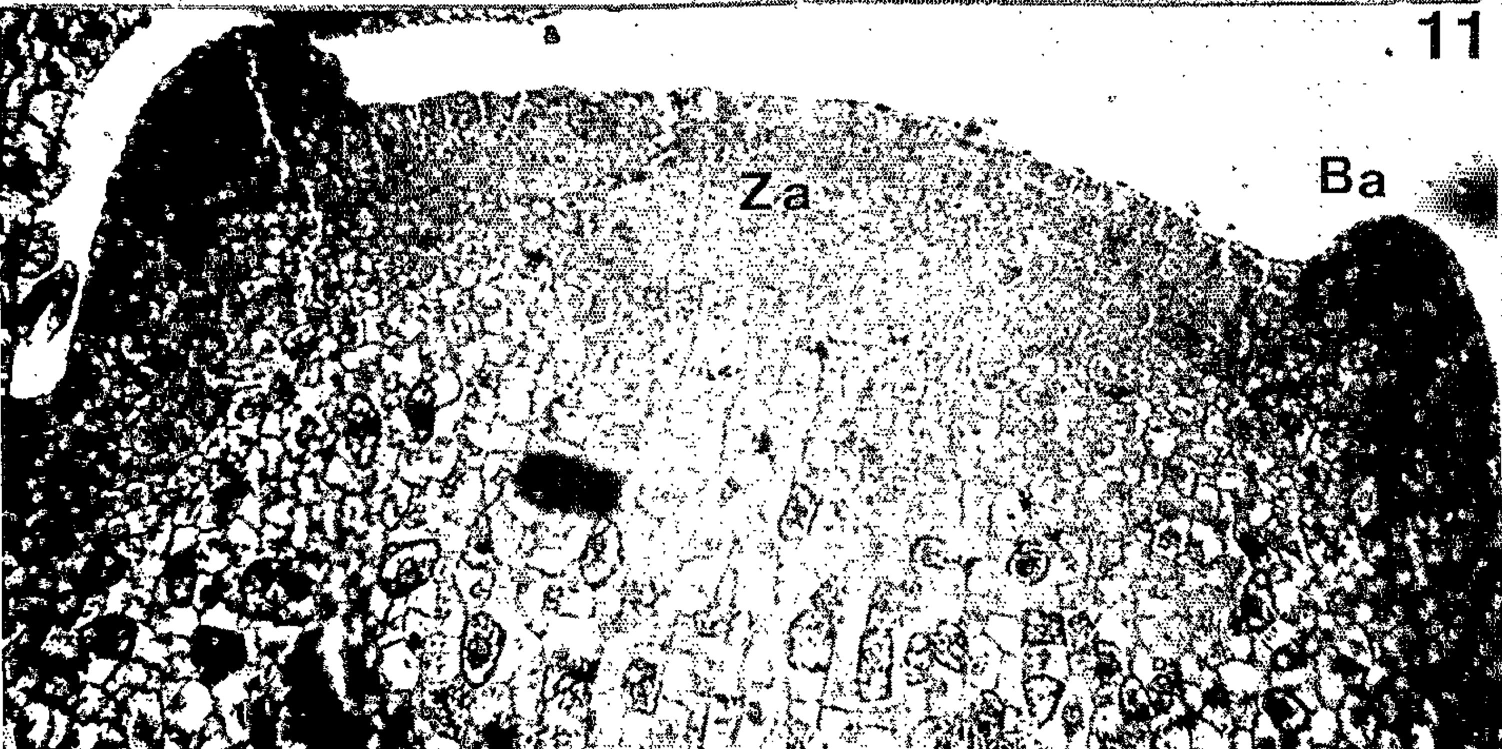




Photo 9. — Coupe longitudinale de la gemmule du *Castanea* faite dans le plan intercotylédonaire avant la germination.

Photo 10. — Coupe faite, dans le même plan que précédemment, du méristème terminal au début de la germination, après l'initiation des quatre premières feuilles (culture sur milieu témoin).

Photo 11. — Coupe longitudinale d'une gemmule obtenue par germination sur milieu contenant de la kinétine; état six semaines après l'ensemencement.

Photo 12. — Aspect d'une telle plantule; la croissance de la radicule (*r*) est normale.

Photo 13. — Aspect du bourrelet continu (*ba*) visible sur la coupe de la photo 11. État après deux mois de culture.

Photos 14 et 15. — Développement et débourrage anticipé de bourgeons axillaires provoqués par l'action de la kinétine (*photo* 14) ou par la section du méristème terminal (*photo* 15) avec ou sans kinétine dans le milieu.

dimension (*photo* 9). Au moment de la formation des feuilles F_1, F_2, F_3, F_4, cet anneau se trouve réduit brusquement à 100 μ (*photo* 10). Les quatre initiations ont ainsi utilisé une grande partie du matériel cellulaire accumulé avant la germination. Par la suite l'équilibre initiation-restauration s'établit et les dimensions de l'anneau initial demeurent stables. C'est la *période B*. Vers la fin du fonctionnement du méristème terminal, *période C*, les restaurations ne sont plus suffisantes pour compenser les pertes provoquées à l'anneau initial par chacune des cinq à sept dernières initiations de cet apex. Le diamètre de l'anneau initial diminue et passe progressivement de 100 à 50 μ au cours de cette période C. *Les périodes A et C ont en commun le déséquilibre entre les fonctions d'initiation et de restauration.*

2° La *kinétine* n'a pas seulement un effet inhibiteur sur le fonctionnement apical, elle *provoque* de plus *le développement anticipé de certains méristèmes axillaires*. Des deux effets produits lequel est déterminant? comment sont-ils liés? Nous avons cherché à connaître les réactions individuelles des différents méristèmes axillaires et terminaux en les cultivant séparément les uns des autres sur des milieux avec ou sans kinétine.

a. La gemmule (*période A*) a été isolée des massifs méristématiques axillaires des cotylédons par suppression de ceux-ci au moyen de piqûres. Sur milieu témoin le développement est normal. En présence de kinétine il se produit une augmentation de volume de la zone apicale (Z. *a.*) dont le diamètre dépasse 500 μ. Sur les flancs, des bombements visibles en coupe longitudinale représentent les sections d'un bourrelet annulaire (B. *a.*) très méristématique continu qui correspond aux primordiums des feuilles F_1, F_2, F_3, F_4. Cet état persiste et le méristème gemmaire survit le temps que se développe la radicule, puis meurt (*photo* 12 et 13).

b. En l'absence de méristèmes axillaires, l'*apex terminal en fin de fonctionnement, période C*, initie encore cinq à six feuilles sur un milieu sans kinétine. Le diamètre de son anneau initial passe alors de 100 à 50 μ en trois mois. Sous l'action de la kinétine, le méristème terminal isolé produit seulement une ou deux initiations qui réduisent rapidement

l'anneau initial à 50 μ de diamètre et toute activité cesse en trois semaines, soit quatre fois plus vite que pour les témoins. Pendant la période C, la kinétine accélère le rétrécissement de l'anneau initial aussi bien en l'absence qu'en présence des apex axillaires.

c. Sur des *plants privés de leur bourgeon terminal* pendant l'initiation des feuilles F_5, F_6, F_7, F_8, ... (*période B*), certains bourgeons axillaires se développent; un seul produira une pousse feuillée; la présence ou l'absence de kinétine ne modifie pas le processus (*photo* 15).

Ainsi, le comportement des points végétatifs terminaux n'est pas modifié par celui des méristèmes axillaires, puisqu'en culture isolée ils ont les mêmes réactions. L'action inhibitrice de la kinétine sur les méristèmes terminaux pendant les périodes A et C est prédominante. L'action sur les méristèmes axillaires semble être, partiellement du moins, une conséquence de l'arrêt du fonctionnement terminal.

Conclusion. — Chez le *Castanea sativa*, la kinétine est sans effet sur les méristèmes apicaux dont le fonctionnement plastochronique est bien harmonisé (période B) et pour lesquels la restauration compense les initiations. Par contre, elle inhibe le développement des apex dans lesquels la restauration trop faible ne suffit plus à maintenir constant le volume de l'anneau initial (période C) ou encore des apex dans lesquels l'accumulation de matériel cellulaire n'est pas immédiatement suivie d'initiation foliaire (gemmule, période A). La kinétine ralentit-elle l'activité défectueuse ou exalte-t-elle l'activité prédominante? Elle accentue le déséquilibre déjà existant et arrête le fonctionnement du point végétatif.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) M. Codaccioni, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4603.
(2) M. Codaccioni, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2319.
(3) M. Codaccioni, *Rev. Cyt. et Biol. veg.*, 25, nos 1-2, 1962.
(4) L. Sossountzov, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1824.
(5) M. Wickson et K. V. Thiman, *Physiol. Plant.*, 62, 1958.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la biotine sur l'activité d'enzymes respiratoires de* Nectria galligena *Bres.* Note (*) de Mlle **Jeanne Berducou**, Mme **Jenny Phipps** et M. **Régis Mache**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La présence, après 12 jours de croissance, de la phosphohexose-isomérase et de la pyruvo-décarboxylase d'une part, la détection d'acétaldéhyde et d'alcool dans le milieu de culture, l'élévation du Q. R. d'autre part, pourraient être des arguments en faveur d'un cycle respiratoire empruntant la voie d'Embden-Meyerhof, en un moment du développement du *Nectria galligena* Bres. La biotine accélère l'activité, dans le temps, des deux enzymes étudiées.

Nous avons montré que la biotine stimulait la respiration du *Nectria galligena* Bres. et que chez cet organisme il existait en fonction de l'âge du thalle deux formes de respiration ([1]). Le but de ce travail est l'étude de l'action de la biotine sur l'activité de la phosphohexose-isomérase et de la pyruvo-décarboxylase (α-céto-décarboxylase) détectées chez plusieurs Champignons ([2]), non encore signalées chez le *Nectria galligena* Bres.

Notre expérimentation a été menée durant les mois d'hiver, époque de grande activité du Champignon, pendant deux années consécutives dans les conditions suivantes :

— milieu de culture Knop au 1/2 liquide + 30 g de glucose par litre + 100 μg/l de biotine; le même substratum sans addition de vitamine servant de témoin;

— pH ajusté à 5,6; cultures installées dans des erlenmeyers de 150 ml contenant 30 ml de milieu : récipients et milieux stérilisés à 100° pendant 20 mn; même volume de filaments ensemencé dans tous les cas; température de l'étuve maintenue à 24°, degré hygrométrique à 75 %.

1. *Intensité et quotients respiratoires.* — A chaque prélèvement du thalle en vue de l'étude enzymatique, les mesures de l'intensité respiratoire effectuées sur le mycélium total confirment le fait précédemment observé ([1]) : la biotine stimule la respiration du Champignon, surtout

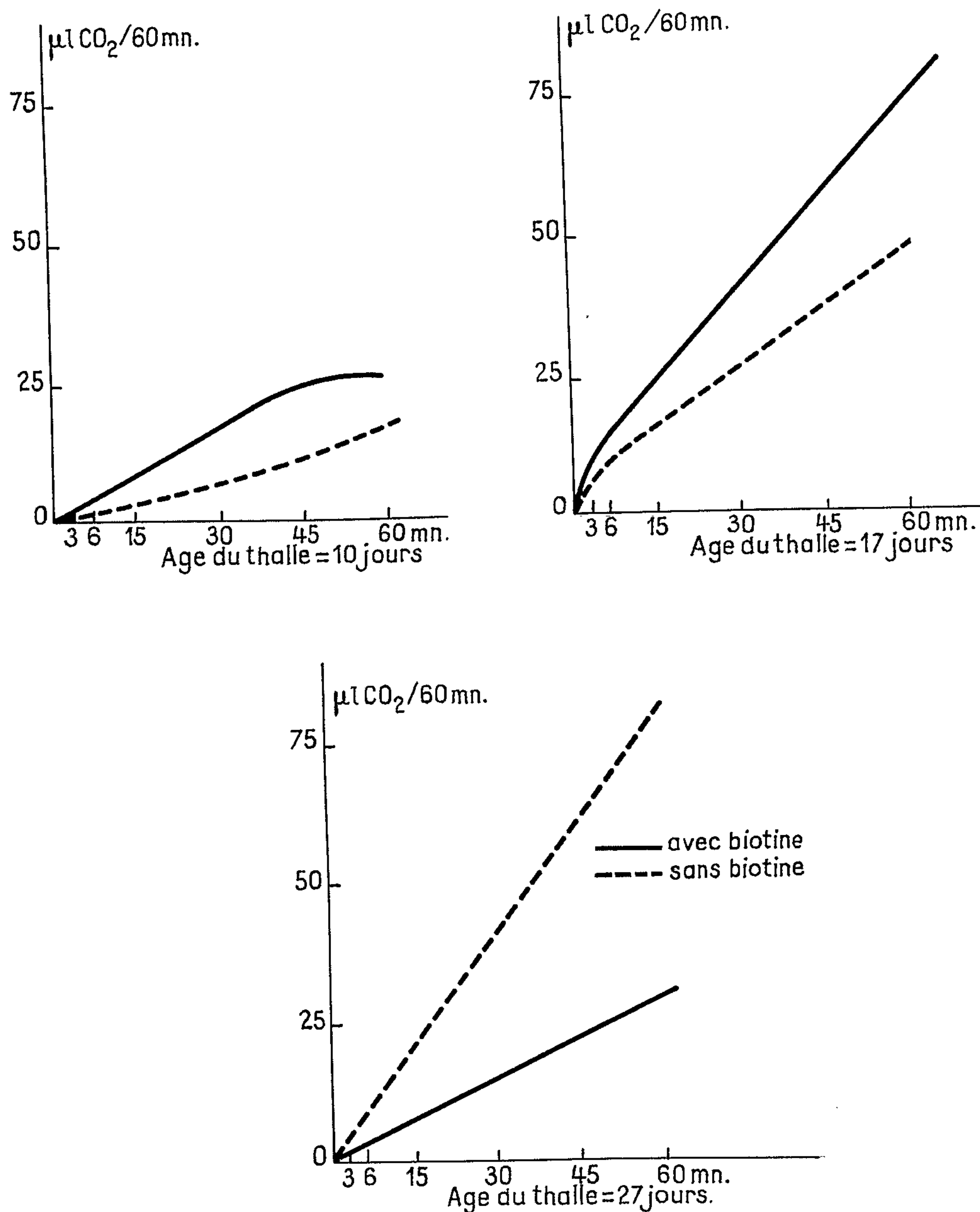
Tableau I.

Valeur en fonction du temps du quotient respiratoire de Nectria galligena *cultivé ou non en présence de biotine.*

Quotient respiratoire.	Mycélium provenant du milieu témoin (T).	Mycélium provenant du milieu T + biotine.
Après 10 jours de croissance.........	1re série : 1	1,3
	2e série : 1,1	1,5
Après 17 jours de croissance.........	1re série : 1,4	2
	2e série : 1,4	1,7
Après 27 jours de croissance.........	1re série : 1,2	1,9
	2e série : 1,2	1,9

au début de la croissance. Le calcul du quotient respiratoire d'après les mesures faites à l'appareil de Warburg, sur deux séries d'expériences échelonnées, comportant chacune quatre essais (poids ramené à 10 mg/s, durée des mesures : 60 mn) a donné les nombres rassemblés dans le tableau I correspondant aux valeurs moyennes.

2. *Activité de la phosphohexose-isomérase.* — L'étude de l'activité de la phosphohexose-isomérase, au terme de 12 et de 18 jours de développement



Activité, en fonction du temps de la pyruvo-décarboxylase chez le *Nectria galligena* Bress. cultivé avec ou sans biotine.

du thalle, a été établie d'après la méthode de Milton W. Slein ([3]) : à 0,4 ml de solution tampon Tris de pH 9, contenant 1 μM de glucose 6-phosphate, on ajoute 0,4 ml de solution enzymatique (soit 1,6 mg de mycélium sec) : on porte cette préparation à 30°C durant 25 mn après addition de 3,5 ml de HCl 8,3 M (afin de bloquer la réaction) et de 1 ml de résorcinol à 0,1 % dans l'éthanol; on chauffe 10 mn à 80° et l'on refroidit dans un bac à glace. Le résorcinol étant spécifique des cétoses, le fructose 6-phosphate formé, par voie enzymatique, à partir du glucose 6-phosphate, donne une coloration rouge. On mesure au colorimètre la différence d'intensité de la coloration entre témoin sans et avec substrat. L'enzyme bouillie ne donne aucune réaction.

Les résultats consignés dans le tableau II correspondent aux valeurs moyennes des mesures effectuées au cours de deux séries d'expériences échelonnées.

TABLEAU II.

Activité de la phosphohexose isomérase au cours du développement du Nectria galligena *Bres. cultivé avec ou sans biotine.*

	Activité en 1/100 de densité optique.	
Temps de croissance.	Témoin.	Témoin + Biotine.
17 jours	0	0
12 »	0	19
17 »	30	12

3. *Activité de la pyruvo-décarboxylase.* — La pyruvo-décarboxylase a été éprouvée sur le mycélium lyophilisé, broyé et repris dans le tampon de Mc Ilvaine pH 6,2 glacé, à raison de 16 mg de mycélium sec par millilitre. Les mesures d'activité enzymatique effectuées à l'appareil de Warburg pendant 1 h à une température de 30° d'après la méthode de Thomas et Spinger ([4]) : chaque fiole contient 0,3 ml de tampon de Mc Ilvaine, 0,5 ml de pyruvate de sodium 1 M, 1,2 ml de la solution enzymatique; un essai sous azote ayant montré que la décarboxylation n'est pas oxydative, le travail a été conduit sous atmosphère normale. Les résultats obtenus, en fonction du temps et par comparaison entre trois expériences échelonnées, sont rassemblés dans la figure 1.

4. *Conclusions.* — Les faits intéressants se dégageant de cette étude sont les suivants :

— Nous constatons une élévation du Q. R. au cours du vieillissement des hyphes. La recherche, par les méthodes classiques, d'acétaldéhyde et d'alcool a mis en évidence la présence de traces de ces deux corps, vers le 15e jour de culture, principalement dans les milieux renfermant de la biotine. Il se peut que l'augmentation du quotient respiratoire soit en rapport avec ce fait.

— 10 jours après son ensemencement sur milieu Knop au 1/2 liquide, le *Nectria galligena* Bres. présente une assez nette activité de la pyruvo-décarboxylase, cette activité s'accentue pour atteindre un maximum au bout de 27 jours de croissance; l'activité de la phosphohexose isomérase décelable un peu plus tard est importante au 17e jour de développement.

— La biotine n'induit pas la formation des deux enzymes détectées, mais avance et augmente leur activité au début de la croissance du Champignon.

Dans nos conditions expérimentales, l'organisme étudié pourrait être susceptible de faire fermenter le glucose; la présence fonctionnelle des deux enzymes étudiées constituerait un argument en faveur de l'emprunt de la voie d'Embden-Meyerhof en un moment du cycle respiratoire du *Nectria galligena* Bres.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) J. Berducou, J. Phipps et R. Mache, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2164.

(2) Jagannathan et K. Singh, *Enzymologia*, 16, 1953, p. 150-160.

(3) W. Milton Slein, *in* S. P. Colowick et N. O. Kaplan, *Methods in Enzymology*, 1, Academic Press Inc., New York, 1955, p. 460.

(4) P. Thomas Spinger, in S. P. Colowick et N. O. Kaplan, *Methods in Enzymology*, 1, Academic Press Inc., New York, 1955, p. 460.

(*Physiologie végétale, École Nationale Supérieure Agronomique, 145, avenue de Muret, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Rôle respectif des rythmes endogènes et des facteurs climatiques dans la croissance du Manguier* (Mangifera indica L.). Note (*) de M. **Francis Scarrone**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans les régions équatoriales au climat uniformément chaud et humide, la croissance du Manguier est caractérisée par une alternance de périodes végétatives et de repos.

Il s'agit de rythmes endogènes mal synchronisés puisque les arbres ont un comportement erratique.

Lorsqu'on s'élève en altitude ou lorsqu'on s'écarte de l'Équateur, l'influence des facteurs écologiques (froid, sécheresse) vient s'ajouter à celle des rythmes endogènes et joue un rôle de synchronisation.

Des observations qualitatives commencées au Cameroun et en Côte-d'Ivoire ont été poursuivies à Madagascar par des mesures régulières des périodes de croissance et de repos sur des Manguiers (variété *Antongombato* et *Mangavaty*) à divers stades de développement (arbres rabattus, jeunes arbres, jeunes plantes issues de semis) et en milieux écologiques variés (région des Plateaux à Tananarive : en plein air et en serre; côte orientale à Tamatave au niveau de la mer). Des essais analogues ont été réalisés dans les chambres climatisées du Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Clermont-Ferrand.

A. *Comportement du Manguier sous des conditions climatiques uniformes.* — *a.* En basse Côte-d'Ivoire, dans la région de Bingerbille sur la lagune, non loin de l'Équateur, la croissance du Manguier est caractérisée par des alternances de périodes de croissance et de dormance apparente.

Cette région bénéficie d'un climat chaud et humide et la durée des jours et celle des nuits reste sensiblement constante durant l'année.

Les entrées et les sorties de dormance apparente ne s'effectuent pas simultanément. Il en est de même de la durée des périodes de croissance et de repos végétatif, ainsi que des longueurs atteintes par les pousses juvéniles qui présentent de grandes variations.

Des arbres peuvent se couvrir de feuilles, alors que d'autres, voisins, restent en repos et ne débourrent qu'à la poussée suivante, parfois même plus tard. Il n'est pas rare de trouver sur un individu, d'une part des pousses végétatives, d'autre part des bourgeons dormants. Dans le cas le plus fréquent on observe le débourrement d'une seule branche suivi ou non après un intervalle de temps plus ou moins long, de l'évolution des bourgeons d'une autre branche, et ainsi de suite jusqu'au réveil, parfois total, mais le plus souvent partiel, de l'arbre. Les rameaux d'une même branche montrent un décalage de phase analogue.

Schimper [1], Coster [2], Bunning [3], etc. ont indiqué que ce comportement erratique était fréquent chez les arbres des régions équatoriales chaudes et humides. Certains arbres des pays tempérés, tel que le Hêtre, introduits dans les régions montagneuses des tropiques, ont le même

comportement qu'on retrouve chez des espèces ligneuses (Lilas, Hêtre) rentrées en serre chaude et humide lorsque leur dormance n'est qu'imparfaitement levée ([5]).

b. A Tamatave, sur la côte orientale de Madagascar, au niveau de la mer, les conditions climatiques se rapprochent dans une large mesure

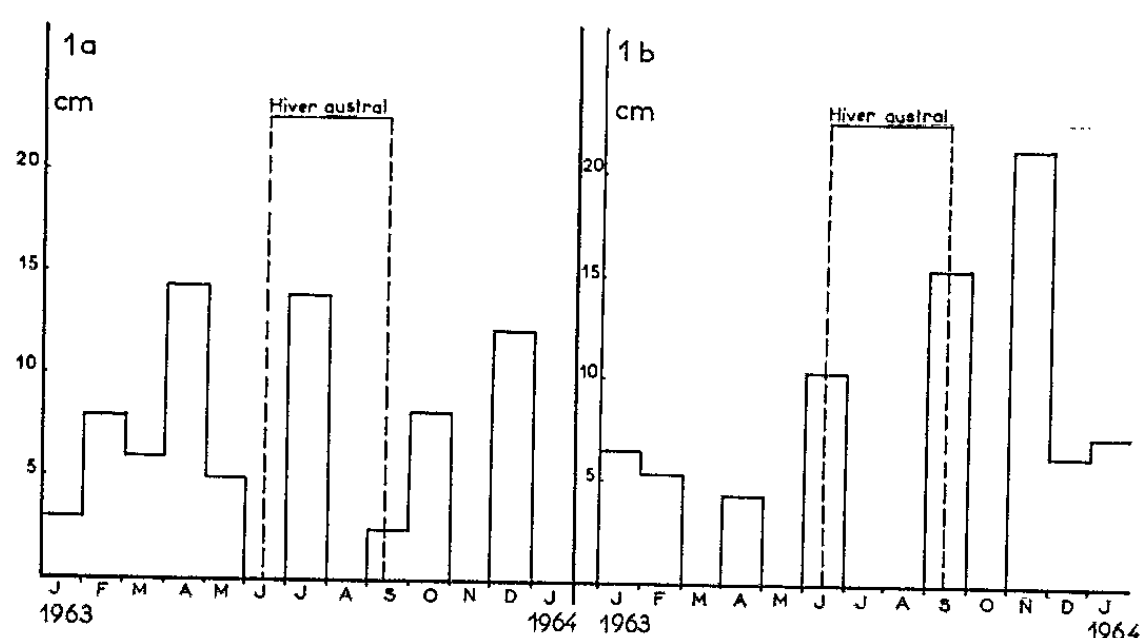


Fig. 1 — Croissance rythmique du Manguier à Tamatave.
chaque colonne représente l'allongement en cm d'une tige pendant un mois.
Fig. 1 a : arbre I[1].
Fig. 1 b : arbre I[6].

de celles rencontrées en basse Côte-d'Ivoire, avec toutefois une période nettement plus fraîche quoique pluvieuse correspondant à l'hiver austral (minimum thermique absolu pendant 10 ans : 14,5°C).

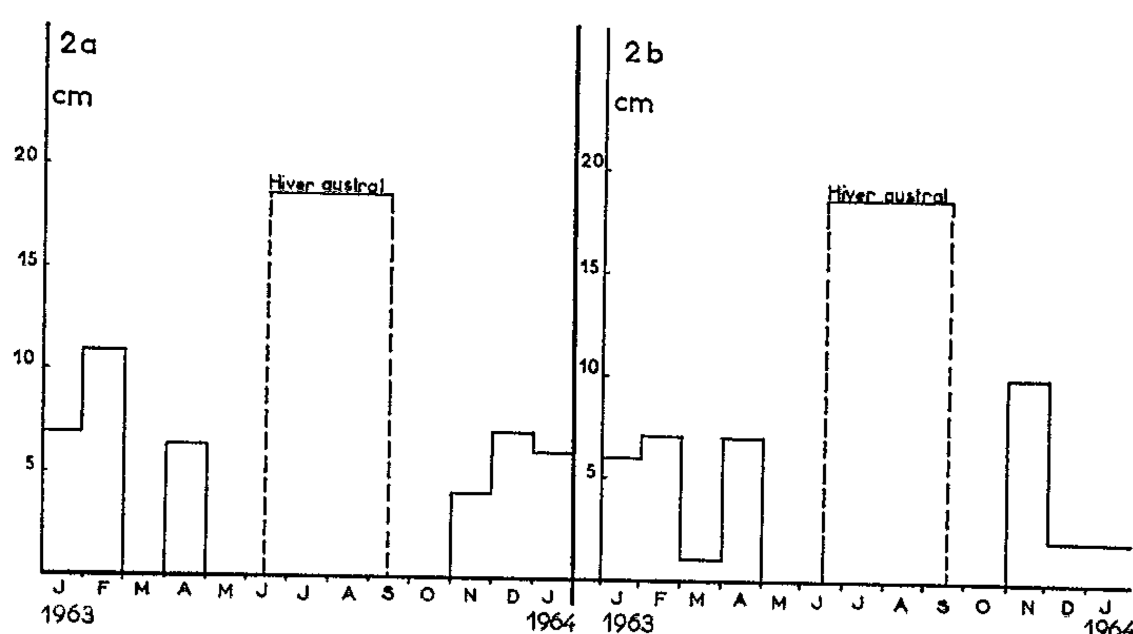


Fig. 2 — Croissance et repos du Manguier à Tananarive.
chaque colonne représente l'allongement en cm d'une tige pendant un mois.
Fig. 2 a : arbre M[1].
Fig. 2 b : arbre M[11].

Malgré cela, les rythmes périodiques de croissance et de dormance apparente *se produisent sans interruption durant toute l'année*, l'hiver austral étant incapable de les modifier.

La figure 1 donne deux exemples choisis parmi les nombreuses plantes étudiées : on notera que l'allure générale des courbes est la même, mais que les périodes d'allongement coïncident rarement.

c. A Tananarive, sur le Plateau à 1375 m, *mais en serre*, rythmes et tendances erratiques rappellent ceux constatés à Tamatave, démontrant ainsi le caractère endogène des poussées et des dormances apparentes.

d. Dans les salles climatisées du Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Clermont-Ferrand (5 000 lx; en jours longs de 17 h ou en jours continus; température : 25 ± 1°C; 75 % d'humidité relative), le même type de croissance s'observe sur de très jeunes plantes provenant

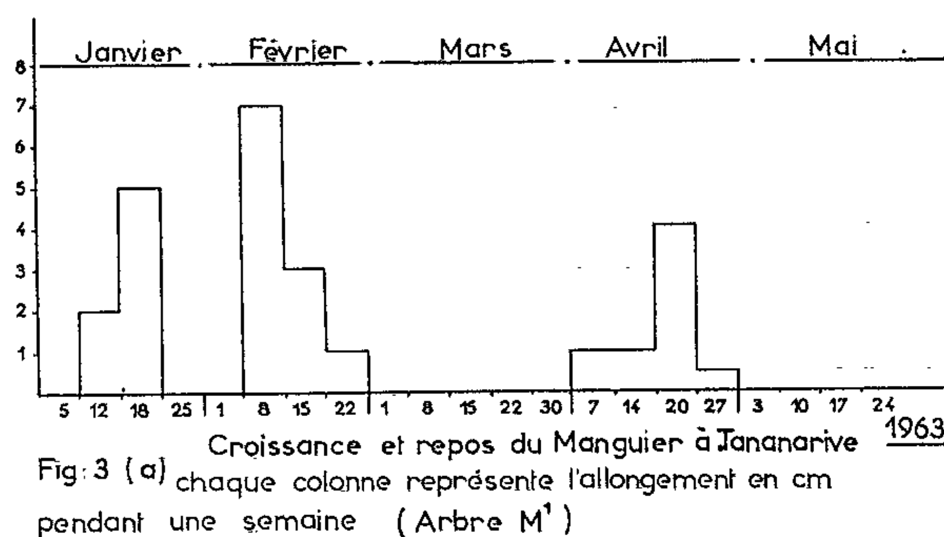


Fig. 3 (a) Croissance et repos du Manguier à Tananarive 1963 chaque colonne représente l'allongement en cm pendant une semaine (Arbre M')

de semis effectués en décembre 1963. Elles présentent, fin septembre 1964, cinq à huit poussées selon les individus, deux ou trois feuilles s'étant formées à chaque fois.

B. *Comportement du Manguier sous des conditions climatiques variables.* — *a.* Au Cameroun, dans les montagnes de l'Ouest (région de Nkongsamba, altitude 900 m, non loin de l'Équateur) il a été possible de noter un arrêt total et synchrone de la croissance, pendant la période hivernale boréale, de décembre à janvier, chaude et sèche, du fait de l'action de l'harmattan [6].

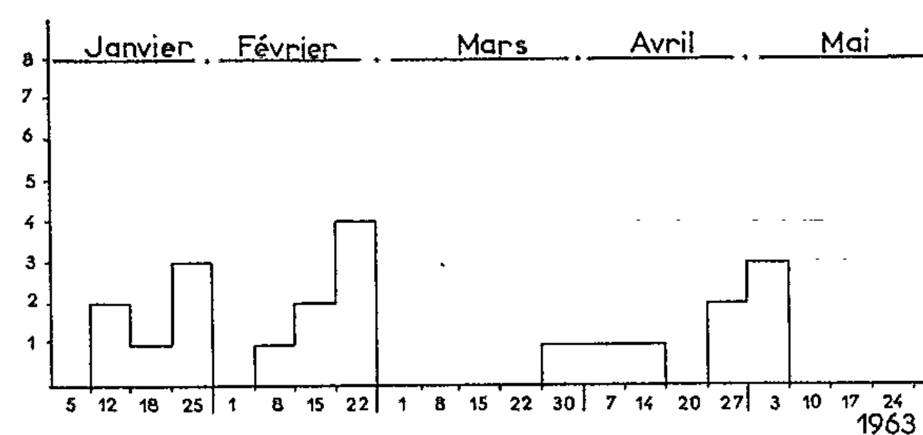


Fig. 3 (b). (Arbre M'')

b. A Tananarive, *en plein air*, le comportement est le même qu'il s'agisse d'arbres rabattus à 1 m du sol, de jeunes sujets de plantations âgés de 18 mois et d'une hauteur moyenne de 55 cm ou de jeunes plantes issues de semis de 5 semaines et de 20 cm de hauteur moyenne. Le climat tropical modifié par l'altitude est caractérisé par une saison sèche et assez froide (moins de 5 mm de pluie par mois entre avril et octobre, minimum absolu pendant 10 ans : 1,2°C) alternant avec une période chaude et humide.

Pendant la mauvaise saison, *de juin à octobre*, couvrant la totalité de l'hiver austral, les rythmes sont interrompus, sur tous les arbres à la fois, par un repos plus long, mais de durée variable selon les plantes (*fig.* 2).

Pendant la belle saison, *d'octobre à juin*, on vérifie l'existence de poussées rapides alternant avec des dormances apparentes de courte durée ainsi que la tendance erratique qui se maintiennent continuellement sous un climat uniforme (*fig.* 3) ([7]).

La mauvaise saison a donc, sur l'arrêt et la reprise de croissance, un effet de synchronisation analogue à celui que S. Lavarenne-Allary ([7]) a décrit sur le Chêne, en climat tempéré. Il est cependant moins net. Le débourrement printanier s'étend en particulier sur une période plus longue; il n'est pas rare que deux individus poussant au voisinage l'un de l'autre, épanouissent leurs jeunes feuilles à un mois d'intervalle.

Conclusions. — 1. Le développement du Manguier dans les *régions équatoriales* chaudes et humides est caractérisé par une succession rythmique endogène de périodes de croissance et de repos végétatif.

2. Ces rythmes endogènes non synchronisés se traduisent par la tendance erratique des arbres et de leurs rameaux.

3. *En climat tropical*, une saison sèche ou assez froide provoque une dormance apparente supplémentaire qui masque dans une certaine mesure la rythmicité fondamentale. Cette dernière, quoique atténuée, est pourtant mise en évidence pendant la belle saison.

4. Les facteurs écologiques ont un rôle de synchronisation qui diminue, sans les faire disparaître, les tendances erratiques de la végétation du Manguier.

5. Ce comportement rappelle beaucoup celui d'un arbre des pays tempérés durant la belle saison, le Chêne, étudié par S. Lavarenne-Allary.

(*) Séance du 15 mars 1965.

([1]) A. F. W. Schimper, *Plant geography upon a physiological base*, Weldon et Wesley, édition 1960.

([2]) C. Coster, *Ann. Jard. Bot. Buitenzorg*, 33, 1923, p. 117-138.

([3]) E. Bünning : *a. Naturwissenschaften*, 31, 1943, p. 493-499; *b. Der Tropische Regenwald*, Springer Verlag, 1956.

([4]) P. W. Richards, *Tropical rain forest. An ecological study*, Cambridge University Press, 1957.

([5]) P. Chouard, *Dormances et inhibitions des graines et des bourgeons. Préparation au forçage. Thermopériodisme*, C. D. U., Paris, 1951.

([6]) L'harmattan est un vent desséchant venu des déserts du Nord et du Nord-Est, qui souffle seulement pendant l'hiver boréal.

([7]) S. Lavarenne-Allary, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1964.

(Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Tananarive, Madagascar.)

CYTOLOGIE. — *Observations d'inclusions granulaires riches en fer dans les cellules sensorielles des neuromastes du Goujon : mise en évidence d'une structure périodique par la microscopie électronique.* Note (*) de Mme **Bernadette Delaveuve**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours d'examens histologiques de neuromastes situés dans le canal de la ligne latérale de Goujons adultes, nous avons observé dans les cellules sensorielles des granules réfringents d'une taille d'environ 3,5 μ en moyenne. Ils prennent une couleur grisâtre avec les colorants usuels, en particulier avec l'hématoxyline.

Cordier [1] chez *Protopterus*, Gérard [2] chez *Polypterus*, Charipper [3], Bedell [4], chez le Têtard d'Amphibien avaient fait état d'inclusions de nature chromolipoïdienne (?). Nous avons donc orienté nos recherches dans ce sens et effectué les colorations caractéristiques de ces pigments, en particulier le test de Schmorl. Or ces réactions se sont révélées négatives, alors que la réaction de Perls [méthode au bleu de Prusse, variante de Lison [5]] a coloré de façon élective ces granules en bleu.

Ils se présentent dans de nombreuses cellules sensorielles et sont, semble-t-il, répartis au hasard, sans localisation particulière à la périphérie ou au centre de l'organe. Nous en avons observé en général un ou au plus deux, toujours à proximité du noyau et le déprimant parfois. Lorsqu'il y a deux granules, l'un est supra-, l'autre infra-nucléaire : il est possible que nous ayons affaire à un seul granule englobant le noyau, ce qui pourrait expliquer l'aspect double obtenu pour certaines incidences des coupes.

La réaction de Perls positive indique que ces granules contiennent du fer à l'état ferrique. D'autre part, ils ne présentent pas de biréfringence au microscope polarisant.

En microscopie électronique, ces granules apparaissent comme des masses très denses aux électrons. Elles sont soit de forme arrondie ($3,3 \times 2,87$ μ environ) (*fig.* 1, 3), soit rectangulaires avec des faces parfaitement nettes et rectilignes (*fig.* 2 et 3, flèches) dont les dimensions sont de 3×2 μ en moyenne. Ces grains sont localisés autour du noyau et sont souvent logés dans une dépression de celui-ci (*fig.* 2, 3 et 4). Ils sont entourés d'un grand nombre de vésicules de dimensions variées et de mitochondries de grande taille (*fig.* 2). Nous avons observé aussi quelques fois autour d'eux un réticulum endoplasmique dilaté.

Dans des endroits favorables (*fig.* 4) ou à fort grossissement (de 110 000 à 150 000) (*fig.* 5 et 6), une structure périodique apparaît. Elle est constituée par une alternance de stries sombres (d'épaisseur 50 Å environ) et de stries claires (de 30 à 45 Å). La période du motif est d'environ 80 à 90 Å. Nous avons d'autre part observé sur certains clichés que cette structure

périodique apparaissait dans deux directions approximativement perpendiculaires entre elles.

Cette périodicité, ainsi que les lignes nettes des contours du granule peuvent donc faire supposer que cette inclusion aurait une structure pseudo-cristalline ou cristalline. Comme nous n'avons constaté aucune biréfringence, nous serions alors en présence d'un corps cristallisant dans le système cubique.

Ces granules pourraient bien être vraisemblablement constitués d'hémosidérine (dont le constituant minéral est la ferritine), qui est la forme la plus répandue du fer à l'état ferrique dans les organismes animaux. Nous pouvions alors penser que le fer était représenté par des molécules de ferritine. A l'heure actuelle il ne nous est pas possible de confirmer cette hypothèse, car nous n'avons pu identifier avec certitude sur nos microphotographies les molécules de ferritine par leur forme caractéristique.

Dans les cellules sensorielles des organes en fossette (« pit-organs ») de *Chænogobius castanea*, Satô ([6]) a observé plusieurs sortes de granules. L'une des catégories (d'une taille de 4 μ environ) présente les mêmes caractéristiques que ceux étudiés ici, si ce n'est qu'une structure « cristalline » n'a pas été observée. Il se pourrait que les observations en microscopie électronique aient été effectuées à des grossissements insuffisants. Cependant, l'auteur les considère comme contenant probablement de l'hémosidérine.

Ces inclusions ne semblent pas être de même nature que les granules observés chez *Protopterus*, *Polypterus* et les larves d'Amphibiens. Ces chromolipoïdes (?) se colorant fortement à l'hématoxyline ne se trouvent d'ailleurs que chez les formes jeunes. Peut-être les granules incolores, ne prenant pas l'hématoxyline, observés chez *Xiphophorus* ([7]) sont-ils, eux, à rapprocher de ceux que nous étudions.

En conclusion, nous avons mis en évidence des inclusions de nature ferrique présentant une structure périodique, dans les cellules sensorielles des neuromastes du Goujon.

Explication des Figures.

Planche I.

Fig. 1. — Vue d'ensemble de l'épiderme sensoriel. Une cellule contient un granule dans la région infra-nucléaire. *n*, noyau; *s*, stéréocils; *CSo*, cellules de soutien. Coloration à l'acide phosphotungstique (G × 4 710).

Fig. 2. — Détail d'une cellule sensorielle dans la zone d'un granule. Remarquer la dépression du noyau (*n*) et l'aspect des mitochondries (*mi*) entourant le granule. *v*, vésicules. Coloration à l'acide phosphotungstique (G × 13 950).

Fig. 3. — Vue d'ensemble d'une coupe perpendiculaire au grand axe des cellules sensorielles. Remarquer la position particulière des granules dans une dépression du noyau *n*. *v*, vésicules; *N*, terminaison nerveuse; *CSo*, cellules de soutien. Coloration à l'acide phosphotungstique (G × 3 600).


1
s
CSo
n


mi
n
v
2

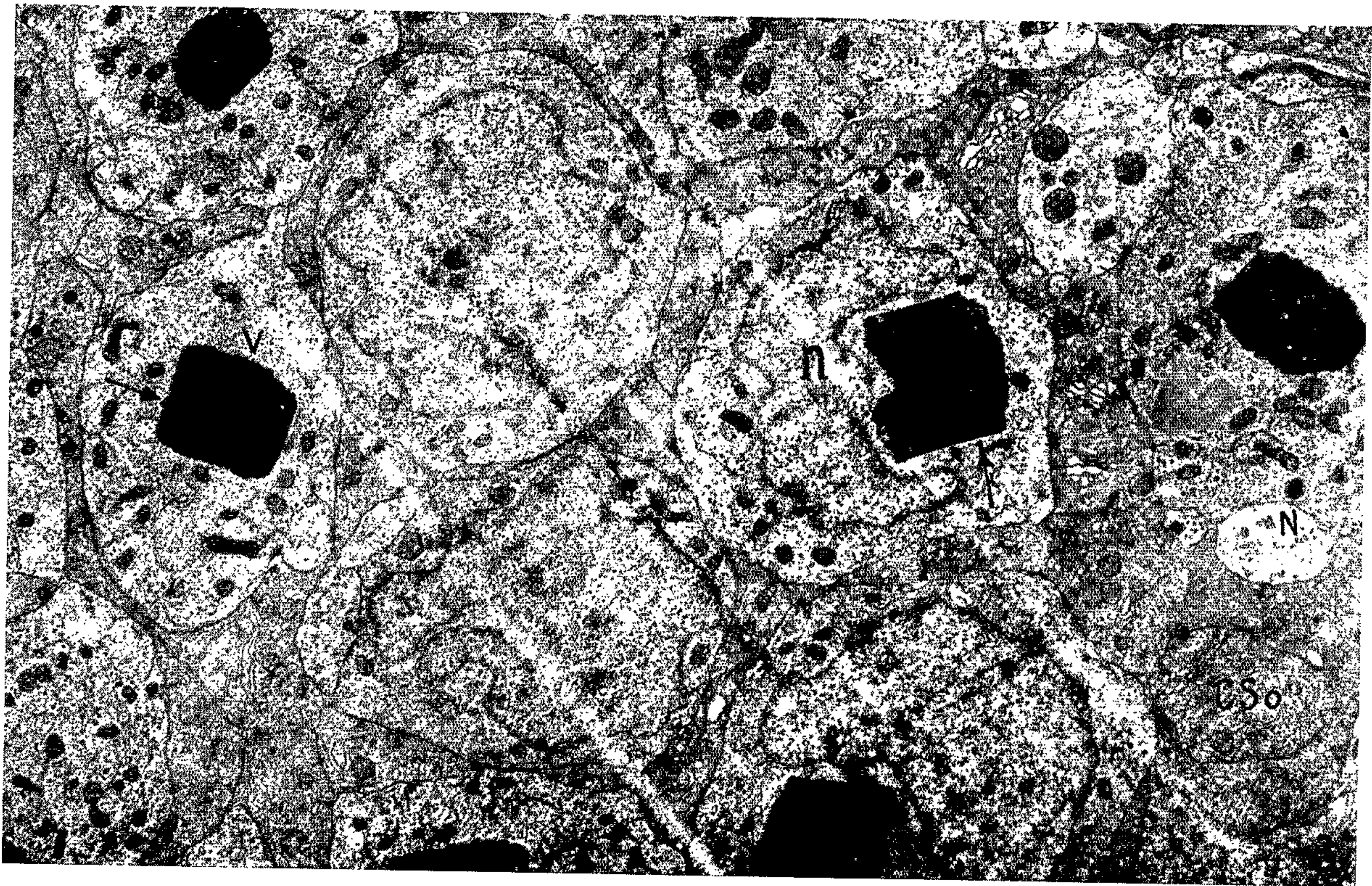

v
n
N
CSo

Planche II.

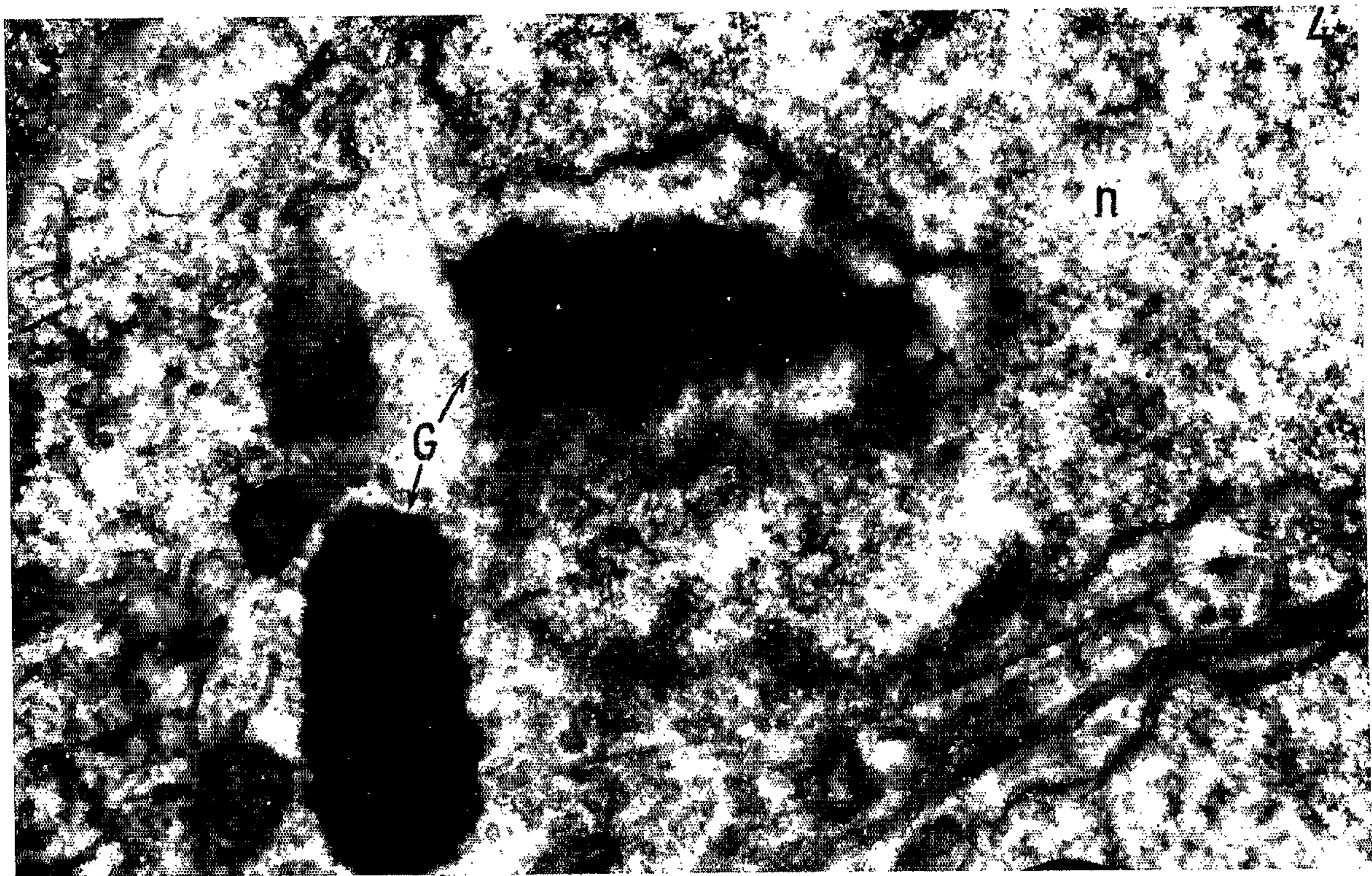






Planche II.

Fig. 4. — (G × 24 000). Détail d'une cellule sensorielle. Le granule *G* est séparé en deux portions dont l'une, logée dans une profonde dépression du noyau *n* laisse apparaître une structure périodique, dont une vue de détail est donnée dans la figure 6 (G × 111 750). Coloration à l'acide phosphotungstique. *v*, vésicule; *n*, noyau.

Fig. 5. — Détail d'un granule où la structure périodique est apparente. Coloration à l'acide phosphotungstique (G × 153 000).

Fig. 6. — Détail de la figure 4.

Quel que soit le composé où est inclus ce fer, il semble qu'on soit en présence d'un phénomène de stockage dans la cellule sensorielle. Les causes et le mode de formation de ces « réserves » restent actuellement un problème non résolu. L'origine et le mode d'élevage de notre matériel ne nous permettent pas de conclure si ce phénomène résulte d'une variation dans la composition de l'eau ou dans l'alimentation de l'animal, ou bien s'il s'agit d'une formation en rapport avec un stade du cycle biologique de l'animal ou avec un état métabolique particulier de la cellule sensorielle. Il ne s'agit là que d'hypothèses dont nous essaierons de déterminer la validité.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) R. Cordier, *Bull. Acad. Belgique, Cl. des Sc.*, 22, 1936, p. 474.
(2) P. Gérard, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 67, 1936, p. 33.
(3) H. A. Charipper, *J. Comp. Neurol.*, 44, 1928, p. 425.
(4) S. G. Bedell, *J. Comp. Neurol.*, 70, 1939, p. 231.
(5) L. Lison, in *Histochimie et Cytochimie animales*, II, 1960, p. 636 et 777.
(6) M. Satô, *Annot. Zool. Jap.*, 36, 1963, p. 21.
(7) R. Cordier, in *The Cell.*, VI, Academic Press, p. 313-386 (*cf.* p. 341).

(*Laboratoire de Biologie animale* 5, *C. P. E. M.*,
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Microscopie électronique, C. N. R. S.*,
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

PHYSIOLOGIE. — *Évolution et renouvellement du nicotine amide adénine dinucléotide dans le diaphragme et l'utérus de Rat sous l'influence de l'adrénaline*. Note (*) de Mme **Renée Morelis** et Mlle **Danièle Gautheron**, présentée par M. Robert Courrier.

Les injections d'adrénaline abaissent le taux de NAD [1] du diaphragme et de l'utérus de Rat, quel que soit le milieu d'incubation (phosphate ou bicarbonate). Ce taux évolue en fonction du temps d'incubation. Les effets de l'adrénaline sur l'évolution de ce taux dans le temps sont inversés selon le muscle. L'addition de $H_3{}^{32}PO_4$ permet d'étudier la cinétique d'incorporation de ^{32}P dans le NAD; l'adrénaline accélère fortement cette incorporation.

Dans un travail précédent [2], il a été montré que les inhibitions métaboliques observées sous l'influence de l'adrénaline dans le diaphragme et le muscle utérin de Rat pouvaient être en partie dues à une diminution du taux des nucléotides riches en énergie. Il nous a paru intéressant de voir si ce phénomène ne s'accompagnait pas d'une variation du taux de NAD [1]. Cette variation a été étudiée dans différents milieux d'incubation en présence de phosphate marqué par ^{32}P, de façon à évaluer la vitesse d'incorporation de ^{32}P dans cette molécule. Les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

On utilise des rats Wistar ou Sherman; les diaphragmes sont prélevés sur des animaux de 150 g environ, et les utérus sur des femelles impubères traitées 48 et 24 h avant le sacrifice par deux injections d'œstradiol (2 μg par injection) sous-cutanées dorsales. Les rats traités reçoivent 91,5 μg de *l*-adrénaline pour 100 g de poids en injection intrapéritonéale. Les animaux sont décapités, les organes prélevés, pesés et mis à incuber. Les incubations sont effectuées dans un appareil de Warburg à 38°, pH 7,3, en milieu Krebs-Ringer phosphate de sodium (atmosphère O_2 pur) ou Krebs-Ringer bicarbonate de sodium (atmosphère 95 % O_2 + 5 % CO_2) [3]; après l'équilibration thermique du milieu, on ajoute le phosphate radioactif et l'incubation est prolongée pendant 2, 5 ou 10 mn. A la fin de l'incubation, les tissus sont prélevés, soigneusement séchés et broyés à 0° dans de l'acide trichloracétique 10 %. L'extrait est centrifugé à 0°; la séparation et le dosage des nucléotides sont effectués par une technique chromatographique (adsorption sur charbon, élution et chromatographie sur papier) décrite précédemment [4]; dans la chromatographie sur papier, on fait deux migrations par essai; après migration, on dose dans l'une des taches de NAD le phosphore par la méthode de Chain et Berenblum [5] et l'autre tache est éluée par NH_4OH N/10, évaporée et comptée. La significativité des différences observées a été étudiée selon le test de Student.

Influence des injections d'adrénaline sur le taux de NAD selon le milieu d'incubation.

Milieu d'incubation.	Taux de NAD par gramme de tissu frais.	Diaphragme (poids moyen 250 mg). Témoins.	Diaphragme (poids moyen 250 mg). Injectés.	Utérus (poids moyen 180 mg). Témoins.	Utérus (poids moyen 180 mg). Injectés.
Krebs-Ringer (phosphate de sodium). Phase gazeuse : O_2.	(Nombre)	(7)	(7)	(12)	(9)
	μg phosphore	38,1 ± 3	29 ± 1,5	25,8 ± 5	8 ± 2,7
	μmoles NAD	0,61	0,47	0,42	0,13
	Signification des résutats.	$t = 2,72$ P < 0,02		$t = 2,96$ P < 0,01	
Krebs-Ringer (bicarbonate de sodium). Phase gazeuse : $O_2 + 5\ \%\ CO_2$.	(Nombre)	(10)	(9)	(10)	(9)
	μg phosphore	38,2 ± 2,1	29,8 ± 1,3	28,4 ± 2,7	16,7 ± 2,3
	μmoles NAD	0,62	0,48	0,46	0,27
	Signification des résultats.	$t = 3,28$ 0,001 < P < 0,01		$t = 9,3$ P ≪ 0,0001	

Les résultats sont suivis de l'erreur standard sur la moyenne.

Les résultats présentés dans le tableau et les figures permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° La concentration en NAD dans les diaphragmes des témoins est très supérieure à celle trouvée par Walaas et coll. (6) et identique à celle indiquée par Clauser et coll. (7). La teneur en NAD de l'utérus est nettement plus faible que celle du diaphragme. Ce fait est en accord avec les différences observées pour les autres nucléotides adényliques (2).

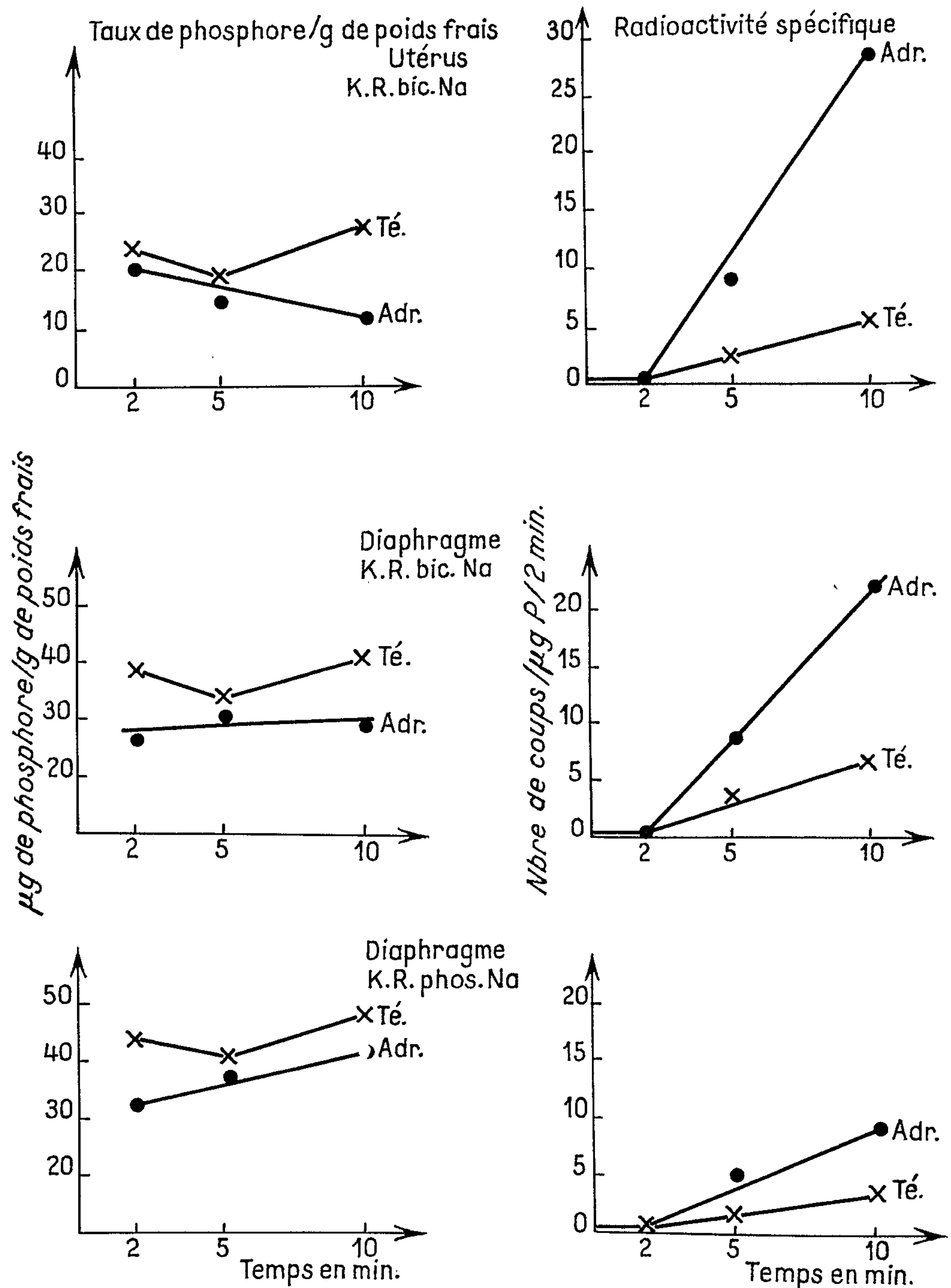
2° Les injections d'adrénaline, provoquent une baisse très significative de la teneur en NAD des deux muscles. Étant donné le rôle très important joué par ce coenzyme dans la régulation du métabolisme énergétique, cette diminution permet de mieux comprendre les inhibitions de la glycolyse aérobie et anaérobie provoquées par l'adrénaline (2).

3° *Chez les animaux témoins*, aussi bien dans le diaphragme que dans l'utérus, le taux n'est pas modifié par le milieu d'incubation (bicarbonate ou phosphate). Ce taux évolue en fonction du temps d'incubation et passe toujours par un minimum au bout de 5 mn ; il remonte ensuite et, après 10 mn d'incubation, devient supérieur au taux de départ.

Chez les animaux traités, le taux de NAD reste toujours inférieur à celui des témoins, quels que soient le tissu et le milieu. Dans le diaphragme, ce taux augmente régulièrement avec le temps dans les deux milieux. Au contraire, pour l'utérus, l'évolution diffère selon le milieu. Les effets de l'adrénaline sont beaucoup plus marqués en présence de Krebs-Ringer phosphate de sodium qu'en milieu Krebs-Ringer bicarbonate de sodium. De plus, le taux de NAD diminue régulièrement au cours de l'incubation (alors qu'il augmente dans le diaphragme).

4° *Chez les animaux témoins*, la vitesse d'incorporation du ^{32}P dans le NAD des deux muscles est très lente. Ce résultat concorde avec ceux

obtenus par Volfin et coll. dans le diaphragme (8). Cependant les valeurs mesurées indiquent que la resynthèse démarre à partir de deux minutes en milieu Krebs-Ringer bicarbonate de sodium, tandis qu'en milieu phosphate l'incorporation de ^{32}P est plus lente, surtout pour l'utérus.



× Té. : rats témoins; ● Adr. : rats traités à l'adrénaline;
K. R. : Krebs-Ringer (bicarbonate ou phosphate).

Chez les animaux traités, l'adrénaline augmente significativement la vitesse d'incorporation du ^{32}P dans le NAD des deux muscles, surtout en milieu bicarbonate, mais l'incorporation ne commence qu'après 2 mn d'incubation. Ce fait est d'autant plus intéressant dans l'utérus, que la teneur en NAD baisse régulièrement dans le temps.

5° Étant donné que l'AMP (1) dans les mêmes conditions n'est pas marqué (9), on peut conclure que l'incorporation de ^{32}P constatée se fait dans la partie nicotine amide mononucléotide de la molécule; l'atome de ^{32}P incorporé dérive donc plus ou moins directement de l'ATP (1) qui se marque rapidement dans ces conditions, aussi bien dans l'utérus que dans le diaphragme [(8), (9), (10)]. En effet, l'étape finale de la synthèse du NAD est la suivante :



ATP + nicotine amide mononucléotide $\rightleftharpoons$ NAD + pyrophosphate

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) NAD, nicotine amide adénine dinucléotide; AMP et ATP, respectivement adénosine mono- et triphosphate.

(2) F. Matray et D. Gautheron, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 44, 1962, p. 1127-1135.

(3) W. W. Umbreit, R. H. Burris et J. F. Stauffer, *Manometric techniques and tissue metabolism*, Burgess Pub. Co, Minneapolis, 1951, p. 119.

(4) P. Volfin, H. Clauser, D. Gautheron et D. Éboué, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 43, 1961, p. 107.

(5) I. Berenblum et E. Chain, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 295.

(6) A. A. Rye Alertsen, O. Walaas et E. Walaas, *Acta physiol. Scand.*, 43, 1958, p. 105-121.

(7) H. Clauser, P. Volfin et D. Éboué-Bonis, *General and compar. Endocrinol.*, 2, 1962, p. 369-384.

(8) P. Volfin, D. Éboué et H. Clauser, *Nature*, 192, 1961, p. 166-168.

(9) D. Gautheron et R. Morélis, Résultats non publiés.

(10) P. Volfin, H. Clauser et D. Éboué, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 44, 1962, p. 205-218.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 93, rue Pasteur, Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Comparaison de l'intensité des effets du groupement dans les générations de juin et de décembre du Criquet migrateur :* Locusta migratoria migratorioides (*R. et F.*) (*Insecte Orthoptéroïde*, Acridoidea). Note (*) de M. **Pierre Cassier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Au laboratoire et à densité constante, les effets du groupement présentent chez le Criquet migrateur (*Locusta migratoria migratorioides* R. et F.) une variabilité saisonnière. La photopériode est à l'origine de ces modifications physiques et physiologiques. Les photopériodes longues (printemps, automne) favorisent tant chez les parents que dans leur descendance l'expression des caractéristiques grégaires. Les générations d'automne et d'hiver (photopériodes courtes) acquièrent des caractéristiques solitaroïdes.

Les Acridiens migrateurs existent sous deux formes très différentes l'une de l'autre ou « *phases* » (phase grégaire et phase solitaire) [(1), (2)] se distinguant par leur morphologie, leur physiologie et leur comportement. Observables sur le terrain et reproductibles au laboratoire la *production des deux phases semble ne dépendre que du degré de groupement des larves et des adultes* [(3) à (6)]. Entre ces deux extrêmes se rencontrent toute une série d'intermédiaires ou *transiens*.

En inhibant partiellement l'activité des Corps allates (7) le groupement provoque une réduction de la fertilité et de la longévité des femelles (effets immédiats) et une modification des caractéristiques de leur descendance (effets transmis). Ainsi les femelles groupées du Criquet migrateur ont une fécondité réduite et de leurs œufs éclosent des larves noires, lourdes (15 à 28 mg) à nombre réduit d'ovarioles (60 à 70). Les femelles isolées sont très fécondes et les larves de filiation solitaire sont beiges, légères (8 à 15 mg) et possèdent de 100 à 120 ovarioles [(8) à (12)].

Cependant, même à densité constante, on enregistre au laboratoire une grande variabilité des effets du groupement entre les générations successives, entre les pontes provenant d'un même élevage et entre les pontes successives d'une même femelle. Les facteurs écologiques et les conditions d'élevage [(13), (14), (15)] sont en partie responsables de ces variations. Mais nous fûmes conduit à envisager l'action d'un facteur saisonnier après avoir observé, contre toute attente, en décembre 1959, l'apparition de petites larves beiges (type solitaroïde) dans la descendance des Locustes groupées alors que ces élevages produisent normalement de grosses larves noires.

Nous étudierons ci-dessous les interactions des effets du groupement et de ce facteur saisonnier au cours des générations de juin et de décembre du Criquet migrateur. C'est entre ces deux générations que les différences sont les plus marquées.

Matériel biologique. — Les observations relatées ci-dessous durent depuis 1959 et ont porté exclusivement sur le Criquet migrateur (*Locusta*

migratoria migratorioides R. et F.) dont la méthode d'élevage a déjà été décrite ([8]). Les élevages groupés (2 000 larves, 150 adultes) reçoivent en plus de la lumière du jour la lumière provenant d'une lampe de 60 W allumée régulièrement de 9 h à 19 h 30 m. Dans ces cages la température est, tout au long de l'année, de 36-38°C le jour et de 18-20°C la nuit (température de la pièce d'élevage). L'humidité relative y est de 30-50 % le jour, mais elle s'élève à 50-70 % la nuit. La nourriture rigoureusement constante, consiste en germinations de blé (culture hydroponique) âgées de 6 à 9 jours, distribuées deux fois par jour, et en son de froment renouvelé chaque matin.

Résultats expérimentaux :

	Effets du groupement.	Juin.	Décembre.
Effets immédiats.	Nombre d'oothèques par femelle	3,5	5,2
	Nombre d'œufs par oothèque	46,0	56,0
	Fécondité totale (*)	161	291
	Durée maximal de la période de ponte (jours)...	63,0	100,3
Effets transmis.	Poids moyen des larves à l'éclosion (mg)	20,86	17,46
	Nombre moyen d'ovarioles	71,0	89,8
	Couleur dominante	Noire	Beige

(*) Fécondité totale = Nombre d'œufs par oothèque × nombre d'oothèques par femelle = Nombre total des œufs déposés par chaque femelle au cours de sa vie.

De par la fécondité et la longévité des femelles groupées et de par les caractéristiques des larves nouveau-nées les générations de juin et de décembre sont très différentes l'une de l'autre.

1° *Effets immédiats :* La fécondité et la longévité des femelles des générations de décembre sont de loin supérieures à celles des générations de juin :

— Nombre d'oothèques par femelle : + 48,6 %;
— Nombre d'œufs par oothèque : + 21,7 %;
— Fécondité totale : + 81,25 %;
— Durée de la période de ponte : + 59,2 %.

2° *Effets transmis.* — De juin à décembre le poids des larves nouveau-nées diminue de 16,3 %. Une fois encore la relation inverse qui, chez *Locusta*, unit le poids des larves femelles au nombre de leurs ovarioles [([8]), ([9]), ([10])] se trouve confirmée puisque durant la même période le nombre moyen des ovarioles augmente de 26,4 %. Si les larves nées en juin sont noires, celles nées en décembre sont beiges.

A densité constante, c'est donc au mois de juin que les effets du groupement sont les plus intenses. Par contre, les générations de décembre acquièrent des caractéristiques solitaroïdes.

Seule la photopériode peut être à l'origine de ces variations observables chaque année car dans nos élevages les conditions de température, d'hygrométrie et d'alimentation sont constantes. Les travaux actuels confirment

très largement cette hypothèse. Nous pouvons donc affirmer que les photopériodes longues (mois de juin) favorisent tant chez les parents que dans leur descendance l'expression des caractéristiques grégaires.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) B. P. Uvarov, *Bull. Ent. Res.*, 12, 1921, p. 135-163.
(2) B. P. Uvarov, *Locusts and Grasshoppers*, Londres, 1928, 352 pages.
(3) Faure, *Trans. Univ. Cool. Bull.*, 4, 1923, 30 pages.
(4) Faure, *Bull. Ent. Res.*, 14, 1932, p. 293-405.
(5) Plotnikov, *Bull. Ent. Res.*, 14, 1922, p. 241-243.
(6) R. Chauvin, *Ann. Soc. Ent.*, 110, p. 133-272.
(7) P. Cassier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2706.
(8) F. O. Albrecht et M. Verdier, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 203.
(9) F. O. Albrecht, M. Verdier et R. E. Blackith, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 92, 1958, p. 349-427.
(10) F. O. Albrecht, M. Verdier et R. E. Blackith, *Nature*, Londres, 184, 1959, p. 103-104.
(11) M. J. Norris, *Anti-Locust Bull.*, 6, 1950, 48 pages.
(12) F. O. Albrecht et R. E. Blackith, *Proc. XIth Int. Cong. Entomol.*, Vienna, 1, 1961, p. 727.
(13) M. A. Husain et Taskhir Ahmed, *Ind. J. Agr. Sc.*, 6, 1936, p. 624-671.
(14) K. Toumanoff, *C. R. Soc. Biol.*, 94, 1926, p. 565.
(15) M. Papillon, *Colloque C. N. R. S.*, 114, 1962, 24 pages.
(16) P.-P. Grassé, *Experientia*, 2, 1946, p. 77-82.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

BIOLOGIE. — *Remarques sur le métabolisme des pigments caroténoïdes du Crustacé Branchiopode Anostracé* Chirocephalus diaphanus (= stagnalis). Note (*) de M. **Roland Lenel**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les pigments caroténoïdes, pourtant très répandus dans certains organismes vivants sont, dans le Règne animal, encore mal connus et incomplètement étudiés surtout en ce qui concerne leur métabolisme.

Ces dernières années certains chercheurs ont mis en évidence la transformation du β-carotène, caroténoïde de base, en astaxanthine, caroténoïde spécifique de certains groupes animaux. Cette réaction est démontrée en particulier par la présence en quantité variable, dans certains tissus du sujet, de différents pigments de nature hydroxy-céto-caroténoïde ou céto-caroténoïde dont les propriétés et la constitution sont intermédiaires entre celles des deux pigments considérés.

J'avais déjà signalé ce fait et émis cette hypothèse à propos du métabolisme des caroténoïdes du Crabe *Carcinus mænas* (1). Par la suite d'autres auteurs et moi-même avons repris et développé cette question; on en trouvera la discussion et la bibliographie dans une de mes publications antérieures [(2), p. 87 à 89].

Plus récemment d'autres Ouvrages ont exposé des résultats identiques en signalant l'existence de pigments de nature céto-caroténoïde dans les tissus de divers animaux. En ce qui concerne les seuls Invertébrés, je citerai les travaux de Ceccaldi sur le Tunicier *Ciona intestinalis* (3), de Dales sur certains Sabellidés et Serpulidés (4), de Gilchrist et Green sur le Rotifère *Philodina roseola* (5), de Green sur l'Hydracarien *Eylais extendens* (6), et enfin ceux de Thommen et Wackernagel sur les Daphnies (7).

Chez le Crustacé Branchiopode *Chirocephalus diaphanus* mâle, Nourisson et moi-même (8) avons isolé, à partir des téguments un pigment céto-caroténoïde, seul caroténoïde présent, alors que dans les solutions extraites de l'animal entier, il est toujours accompagné de β-carotène. Jamais nous n'avons trouvé d'astaxanthine; ce fait était intéressant à signaler puisque ce pigment isolé jusqu'alors chez tous les Crustacés étudiés — en particulier chez un autre Branchiopode Anostracé *Artemia salina* [(9), (10)] — est considéré comme le produit final de la transformation du β-carotène.

J'ai repris cette étude chez *Chirocephalus diaphanus* femelle où la présence des ovaires et leur cycle fonctionnel pouvait éventuellement entraîner des modifications dans le métabolisme, donc dans la nature, des pigments.

Les animaux ont été récoltés en Tunisie (environs de Tunis). Les individus mâles étudiés précédemment provenaient d'une station française (Meurthe-et-Moselle); ce changement dans l'origine du matériel a motivé des analyses de contrôle sur des mâles de la nouvelle station. Les résultats

montrèrent une similitude complète dans la nature des pigments, confirmant ainsi nos conclusions antérieures.

Le processus d'étude des femelles fut mené de façon identique avec élimination par dissection du contenu digestif de chaque sujet, ce qui évite la présence dans les extraits de pigments alimentaires non encore assimilés. La suite de l'analyse comporte l'extraction par l'acétone suivie du transfert des pigments dans l'éther de pétrole par hydratation de la solution acétonique; après rinçage et déshydratation de l'extrait éthéro-pétrolique sur sulfate de soude anhydre, la chromatographie est effectuée sur colonne d'alumine Prolabo (tamis 80) hydratée à 5 %.

La solution extraite de l'animal entier fournit un pigment jaune traversant directement la colonne sans y être adsorbé; sa courbe d'absorption dans l'éther de pétrole (spectrophotomètre Jobin et Yvon) présente deux maximums situés à 477 et 450 mμ et une inflexion vers 425 mμ; dans la séparation entre l'éther de pétrole et le méthanol à 90°, ce caroténoïde est épiphasique. Ces propriétés sont caractéristiques du β-carotène. Après passage de ce dernier, il reste sur la colonne une bande orangée qui s'élue sans se fragmenter avec l'éther de pétrole additionné de 1 % de méthanol. Ce pigment a une courbe d'absorption dans l'éther de pétrole ne présentant qu'un seul maximum situé à 460 mμ; après son élution il ne reste aucun pigment visible sur l'alumine.

La chromatographie des solutions extraites des cerques seuls n'a fourni que le pigment orangé ci-dessus.

Les propriétés de ce pigment, dont son caractère en très grande partie épiphasique, sont celles soit d'un céto-caroténoïde intermédiaire, soit d'un ester d'isomère d'astaxanthine ([2]). La détermination exacte nécessite alors une saponification par le méthanol 15 % potassique pendant 4 h; s'il s'agit d'astaxanthine, l'oxydation provoquée par ce traitement la transformera en astacine aux propriétés spécifiques, mais s'il s'agit d'un céto-caroténoïde, il conservera ses propriétés initiales. Les sels potassiques d'astacine éventuellement formés étant solubles dans le méthanol dilué, il faut reprendre avec précaution par l'éther de pétrole les pigments saponifiés après avoir neutralisé la phase alcoolique alcaline par l'acide acétique.

La courbe d'absorption du pigment ainsi repris n'est pas modifiée, son maximum unique étant toujours situé à 460 mμ; les propriétés de partage et celles d'adsorption ont conservé les mêmes caractéristiques, ce qui démontre en outre l'existence d'un seul caroténoïde dans la solution. Ce pigment est donc un céto-caroténoïde dont les propriétés d'absorption rappellent celles de la canthaxanthine ([11]) récemment mise en évidence chez *Artemia* ([12]).

L'analyse n'ayant à aucun moment révélé dans les tissus la présence d'astaxanthine ni de son produit d'oxydation, l'astacine, ce pigment est bien absent de l'animal.

Contrairement à ce que l'on constate chez d'autres animaux dont *Artemia salina*, il faut admettre que chez *Chirocephalus diaphanus*, l'état final de la transformation du β-carotène n'est pas l'astaxanthine mais un céto-caroténoïde moins oxydé.

L'explication de ce phénomène pourrait être d'ordre génétique; on peut imaginer que la constitution génotypique de *Chirocephalus* ne permet pas l'action enzymatique assurant la suite normale de la réaction ainsi stoppée à une phase intermédiaire.

Il convient alors d'étendre cette étude aux autres Branchiopodes Anostracés; c'est ce que nous avons entrepris chez *Streptocephalus* et chez *Branchipus*.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) R. Lenel, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1448.
(2) R. Lenel, *Bull. Soc. Lorr. Sc.*, 1, 1961, p. I-IV et 1-134.
(3) H. Ceccaldi, *Bull. Inst. Océan. Monaco*, 59, n° 1238, 1962.
(4) R. P. Dales, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 42, 1962, p. 259-274.
(5) B. M. Gilchrist et J. Green, *Nature*, London, 195, 1962, p. 905-907.
(6) J. Green, *Comp. Biochem. Physiol.*, 13, 1964, p. 469-472.
(7) H. Thommen et H. Wackernagel, *Naturwiss.*, 51, n° 4, 1964, p. 87-88.
(8) R. Lenel et M. Nourisson, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2143.
(9) B. M. Gilchrist et J. Green, *Proc. Roy. Soc.*, 152, 1960, p. 118-136.
(10) J. Dutrieu, *Arch. Zool. Exp.*, 99, fasc. 1, 1960, p. 1-133.
(11) D. L. Fox, *Comp. Biochem. Physiol.*, 5, 1962, p. 31-43.
(12) N. I. Krinsky, *Abstracts, VI Int. Cong. Biochem. I. U. B.*, 32, 1964, p. 582.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, 8, rue de Rome, Tunis, Tunisie.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Sur les ultrastructures chromosomiques de la méiose chez* Philænus spumarius L. *mâle* (*Homoptère* Cercopidæ). Note (*) de MM. **Pierre L. Maillet** et **Roger Folliot** [1], présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans les noyaux des spermatocytes de premier ordre, sont observées, chez *Philænus spumarius* L., des formations tripartites isolées ou disposées en couronne ou groupées en ensembles multiples. L'hypothèse du « synaptinemal complex » actuellement en faveur, semble difficilement pouvoir rendre compte de la diversité d'aspect de ces structures.

Introduction. — L'observation en microscopie ordinaire de la méïose de *Philænus spumarius* L. réalisée par Boring [2] a révélé le nombre chromosomique 23 chez le mâle, avec une formule hétérochromosomique du type X 0.

Nous avons entrepris l'étude au microscope électronique de la spermatogenèse de cette espèce en utilisant une fixation au tétroxyde d'osmium à 2 % pendant 1 h, avec un tampon au cacodylate, et une coloration à l'acide phosphotungstique.

Observations. — Dans les spermatocytes de premier ordre, à la prophase de la première division de la méïose, des formations remarquables, homologues de structures décrites depuis quelques années dans diverses espèces, se montrent avec une netteté et une variété exceptionnelles. Nous décrirons successivement les divers aspects sous lesquels elles se présentent.

1. *Les formations tripartites.* — Elles se présentent comme des sortes d' « aiguilles », rectilignes ou courbes, uniques ou au nombre de quelques unités dans des noyaux pourvus d'une membrane parfois discontinue. Ces aiguilles mesurent 0,25 à 3,5 μ de longueur, et approximativement 0,18 μ de largeur. Elles se composent de deux régions latérales encadrant à une certaine distance une région centrale. Les régions latérales, d'épaisseur irrégulière, très opaques aux électrons, se présentent comme des enchevêtrements de fibrilles. La région centrale montre une organisation particulièrement nette (*fig.* 1). Elle offre, en effet, l'image d'une « échelle » de 270 Å de large, dont les « barreaux » grossièrement parallèles sont, en

Explication des Figures.

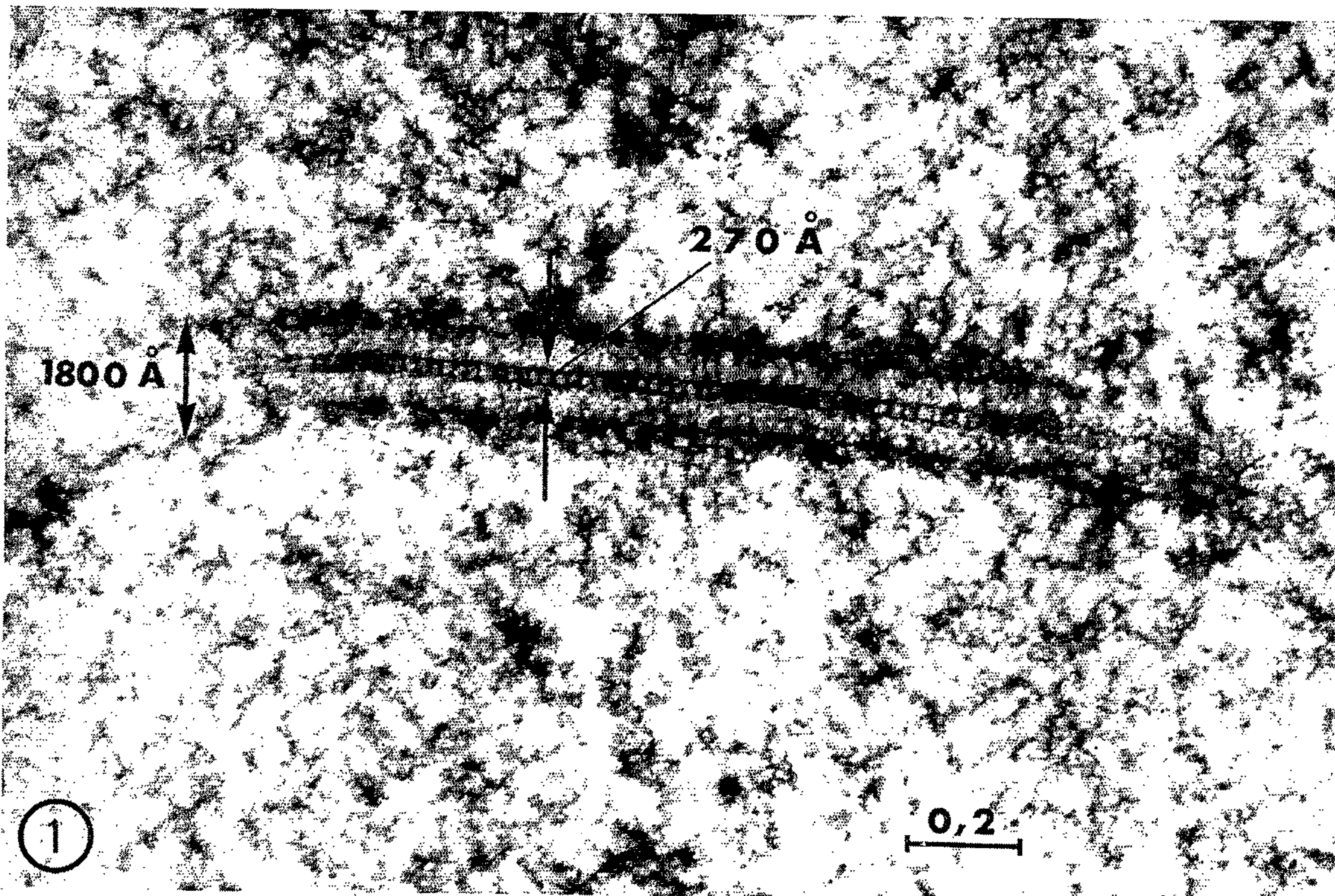
Planche I.

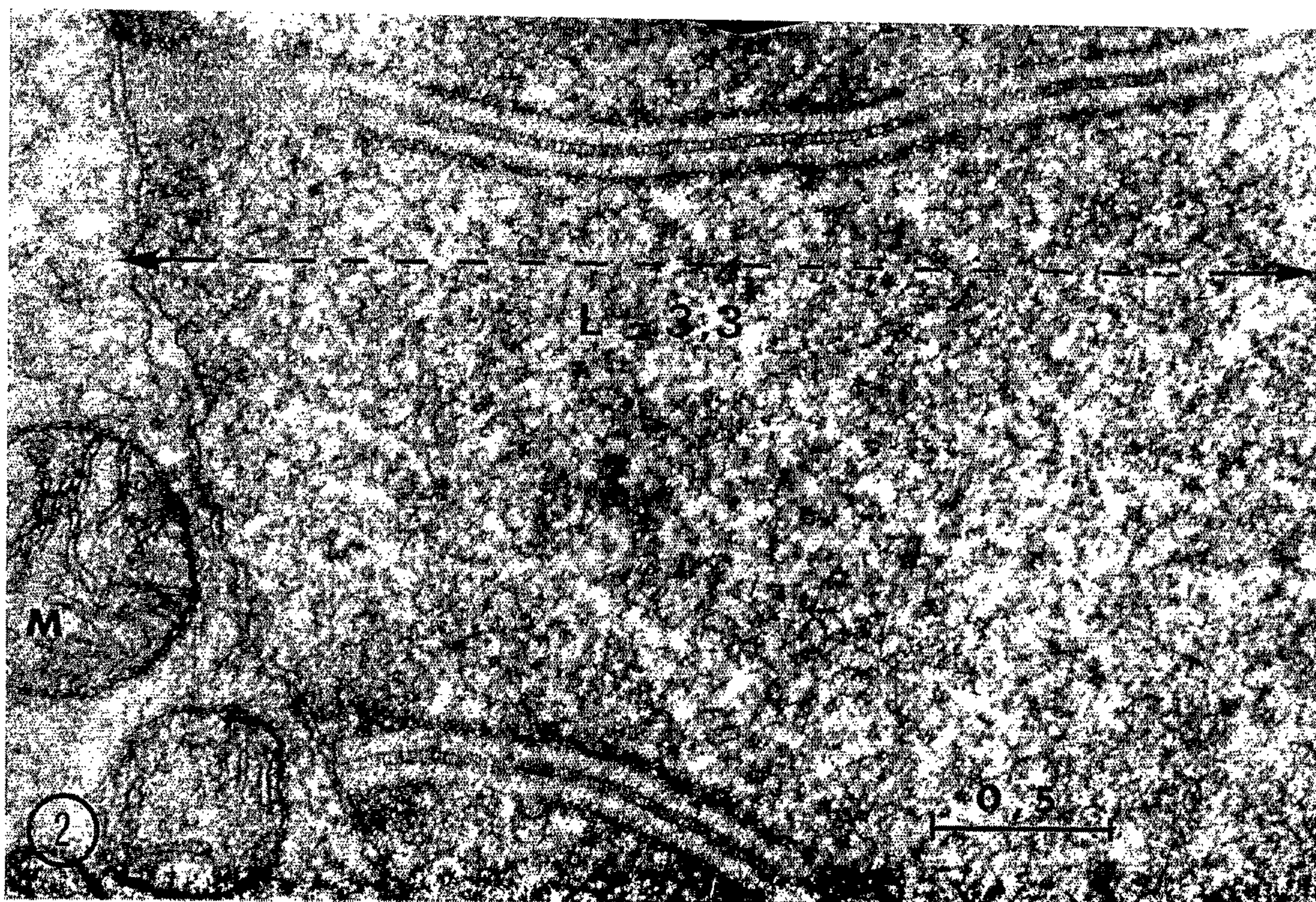
Fig. 1. — Formation tripartite dans un noyau de spermatocyte I en début de prophase. Noter l'échelle centrale avec ses barreaux (G × 78 000).

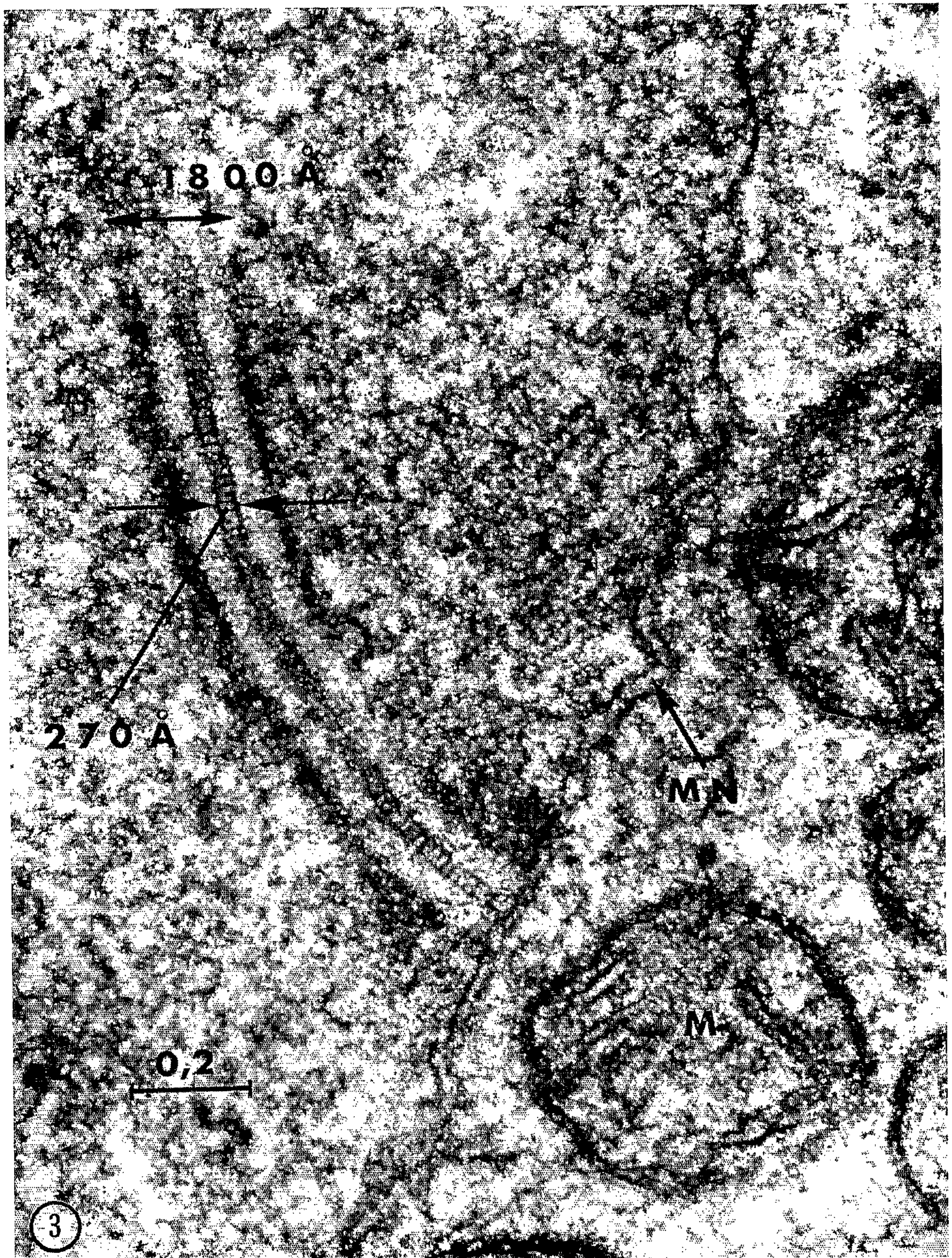
Fig. 2. — Fixation de deux formations sur la membrane nucléaire. M, mitochondries (G × 40 000).

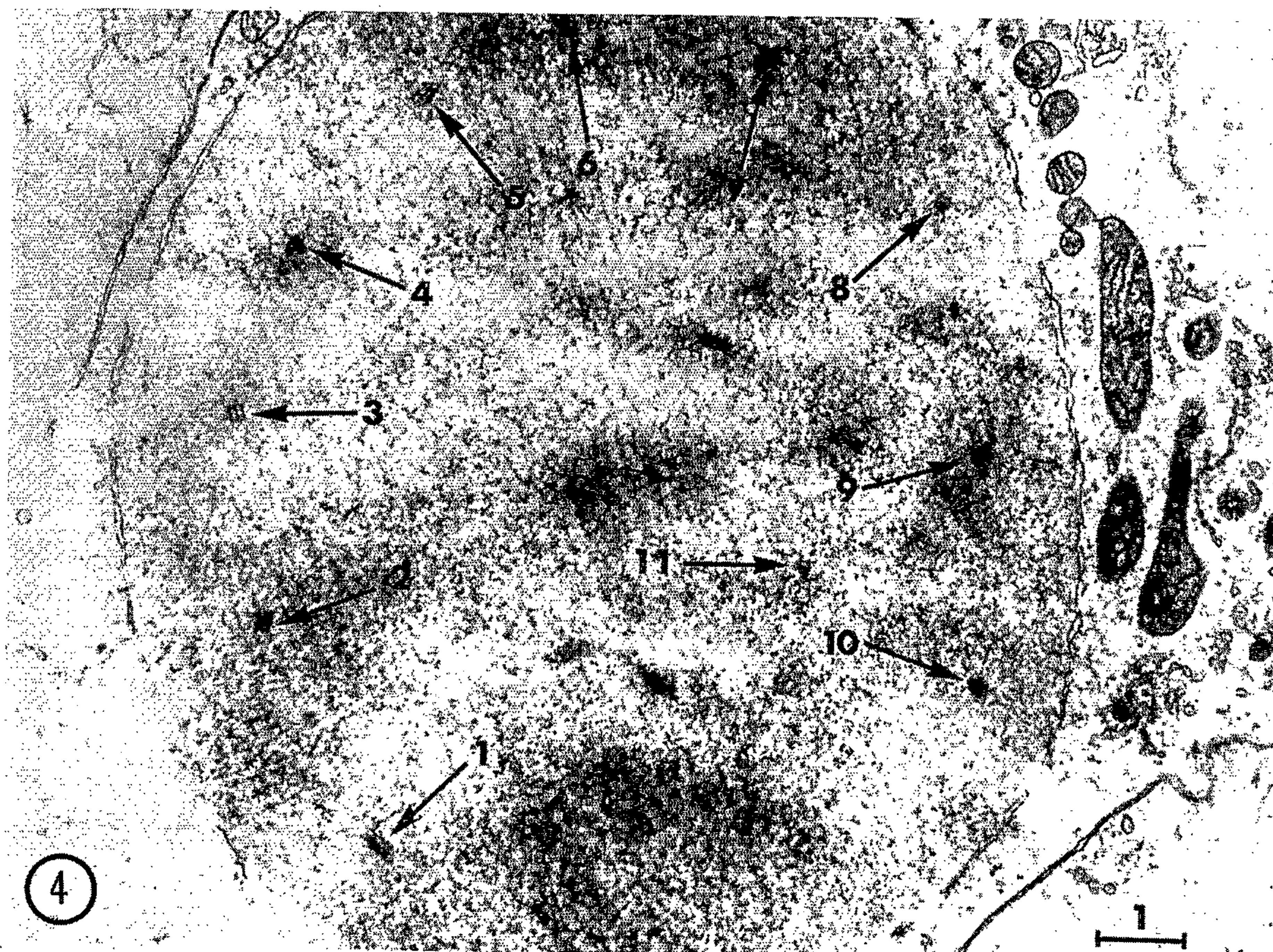
Planche II.

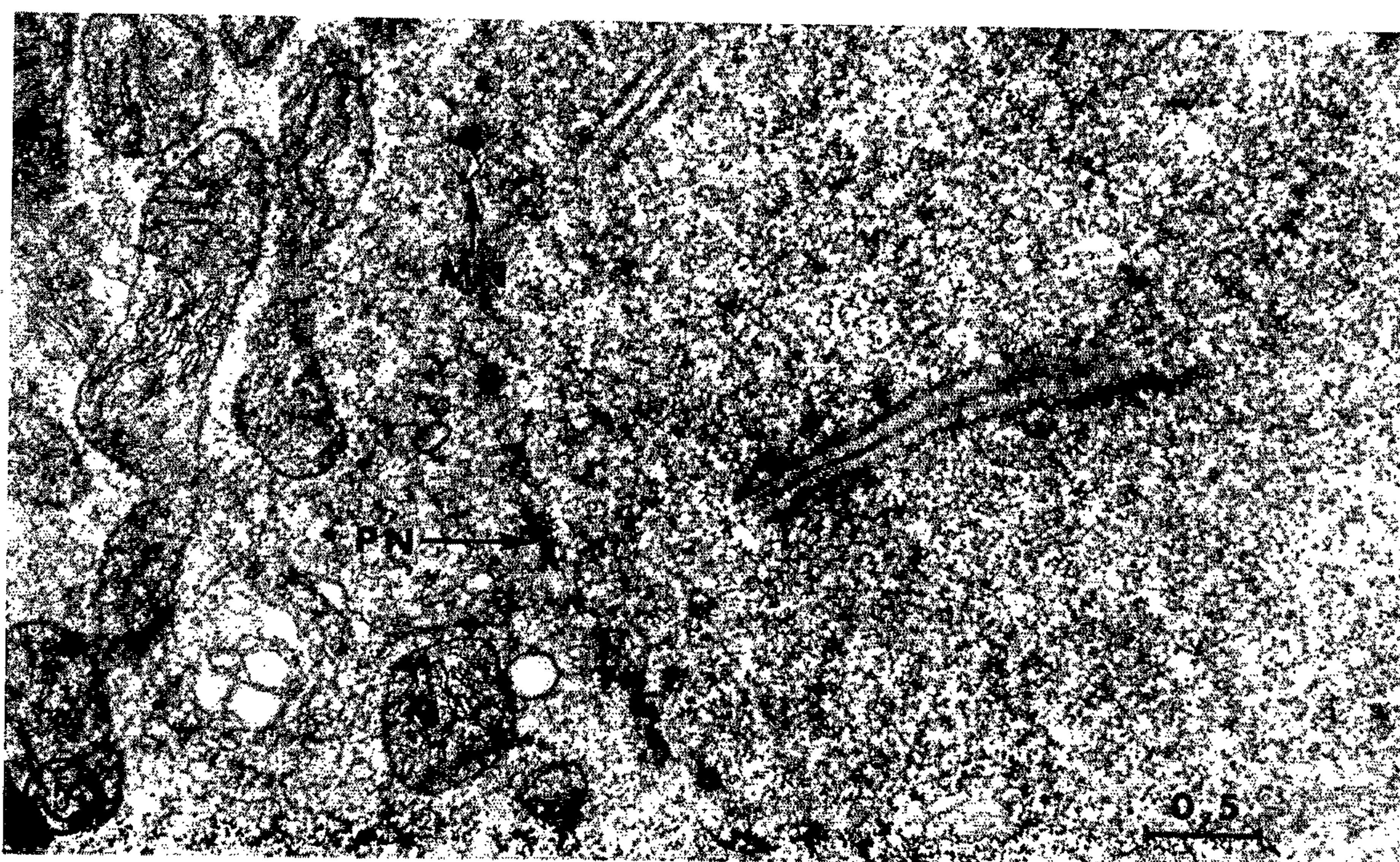
Fig. 3. — Détail de la figure 2. Noter l'accumulation de matériaux denses autour du point de fixation. M. N., membrane nucléaire; M, mitochondries (G × 100 000).


270 Å
1800 Å
1
0,2


L = 3,3
M
2
0,5


1800 Å
270 Å
MN
M.
0,2
3


6
5
4
8
3
9
11
10
1
4
1


M
PN
0,5

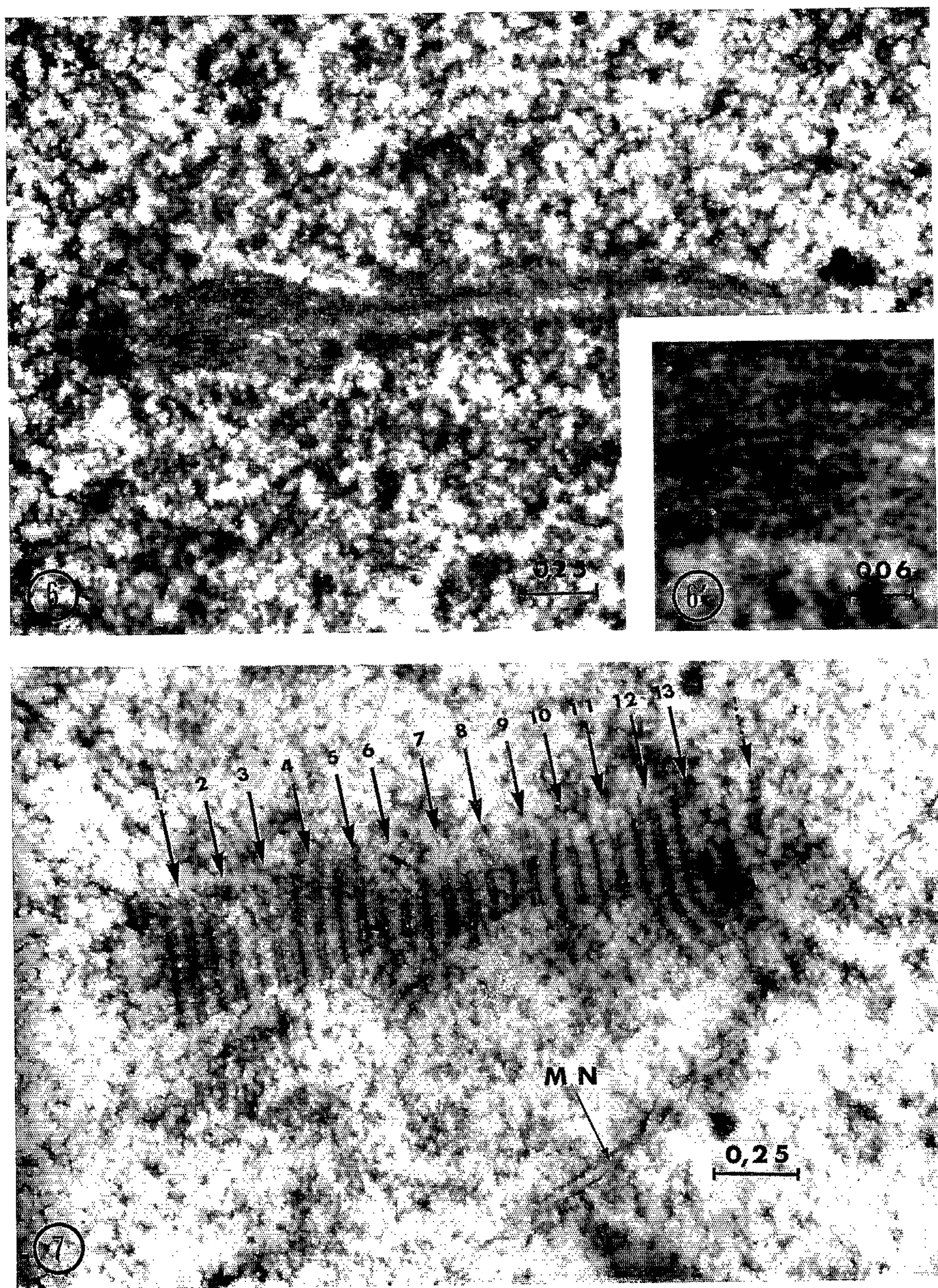

6
0,25
6'
0,06
7
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
M N
0,25

Planche III.

Fig. 4. — Distribution régulière de formations tripartites dans un noyau (G × 10 560).
Fig. 5. — Formation partiellement inorganisée. P. N., Pores nucléaires; M. N., Membrane nucléaire; M, mitochondries (G × 24 000).

Planche IV.

Fig. 6. — Formation inorganisée donnant l'impression d'un quadrillage. M. N., membrane nucléaire; M. C., membrane cellulaire (G × 59 000).
Fig. 6'. — Détail de la figure 6 (G × 170 000).
Fig. 7. — Formation multiple près de la membrane nucléaire. Chaque numéro correspond à la structure centrale d'une formation tripartite (G × 48 000).

moyenne, distants de 200 Å et ont eux-mêmes une épaisseur de 50 à 75 Å. Parfois les barreaux sont légèrement obliques. Dans certains cas, l'échelle se révèle dédoublée longitudinalement. Des fibrilles transversales très fines (perpendiculaires au grand axe de l'aiguille) traversent irrégulièrement les espaces clairs bordant la région centrale. Il n'est pas rare de voir une ou deux (*fig.* 2) formations tripartites se terminer d'une façon abrupte (*fig.* 3) au contact de la membrane nucléaire.

2. *Le cas de distribution régulière de ces formations.* — Certaines sections de noyaux offrent un aspect très particulier du fait que des aiguilles courtes, en nombre variable, sont disposées en une couronne concentrique à la paroi nucléaire (*fig.* 4). Nous avons trouvé au maximum 10 de ces formations (de 0,25 μ de long, disposées dans un noyau de 6 μ environ de rayon, à intervalles réguliers le long d'un cercle situé à 1,2 μ de la membrane nucléaire) et une 11e aiguille plus intérieurement.

3. *Les formations partiellement inorganisées.* — Certaines formations montrent à une de leurs extrémités un élargissement parfois notable lié à une modification considérable de structure. Dans le cas le plus simple (*fig.* 5), la région centrale montre des bandes sombres transversales (correspondant à des barreaux plus larges d'une échelle, mais sans les montants). Un autre aspect (*fig.* 6) correspond à un champ de granules denses disposés assez régulièrement en quadrillage. La taille de ces granules, de l'ordre de 60 Å environ, est à rapprocher de celle de l'épaisseur des barreaux de la région centrale typiquement structurée (*fig.* 1). Des zones allongées pareillement granuleuses, mais apparemment indépendantes de toute formation organisée, peuvent également se rencontrer.

4. *Les formations multiples.* — Dans plusieurs noyaux provenant de différents individus, mais assez rarement cependant, des aiguilles se montrent accolées parallèlement l'une à l'autre, leurs régions latérales étant communes. Le nombre d'aiguilles en jeu est variable, de 3 à 13 (ou 14) (*fig.* 7). Les fibrilles minces, perpendiculaires aux différentes régions centrales parallèles ont évidemment la même disposition dans l'ensemble de la structure et y déterminent donc une fibrosité orientée.

Discussion. — Les formations tripartites du type de celles que nous venons de décrire chez *Philænus spumarius* ont été découvertes par Moses (7). Elles ont été ensuite reconnues comme des rubans plats par Moses (8) et surtout par Fawcett (4). Ensuite plusieurs auteurs [*voir* revue faite par Moses, *in* Bourne (10)] ont signalé l'existence de telles formations dans les gamétocytes mâles et femelles de divers animaux ainsi que dans les cellules mères de spores de quelques végétaux.

D'une façon tout à fait générale, les éléments fondamentaux, toujours présents dans ce type de formation, sont les régions latérales denses, ordinairement simples mais paraissant parfois dédoublées. Divers auteurs ont considéré des densifications isolées au cœur de masses chromatiniennes, comme équivalant à une des régions latérales d'une formation typique. Au contraire des régions latérales, la région centrale n'est pas signalée avec la même régularité, puisqu'elle est parfois considérée comme absente. De plus, elle est généralement *non structurée.* Dans quelques rares cas seulement deux lignes parallèles sont individualisées dans la région centrale. Du point de vue biochimique, Coleman et Moses (3) ont montré que, si la région centrale est dépourvue de DNA, les régions latérales en comportent, en association avec un autre constituant, certainement protéïque.

Les formations tripartites sont repérables en règle générale à la prophase de la première division de la méïose. Sotelo et Trujillo-Cenoz (11) en mentionnent la présence alors que les noyaux ne montrent pas encore de chromosomes identifiables en microscopie photonique. *Pour ces auteurs, le matériel chromatinien d'un chromosome s'agrège autour d'une de ces formations.*

Par contre, Moses (9) constate chez un Amphibien que les formations en question sont concomitantes du synapsis. Il a proposé pour les désigner, l'appellation imagée de « *synaptinemal complex* ». Meyer ([5], (6)] signale ne pas trouver de tels complexes dans les noyaux des Drosophiles mâles et de certaines femelles où l'observation cytologique classique et les études génétiques font admettre l'absence de chiasmas. Une formation tripartite est donc considérée comme *spécifique des bivalents* qui sont le siège de phénomènes de « crossing-over ». Dans le cadre de la théorie du « synaptinemal complex », l'organisation d'une formation tripartite est ainsi conçue :

a. les deux régions latérales sont considérées comme faisant chacune partie intégrante d'un chromosome d'un couple apparié (le dédoublement d'une région latérale, correspondrait alors à deux chromatides);

b. la région centrale est considérée comme une simple « pairing line » [Moses (10)] *de fibrilles issues des régions latérales.*

Cette théorie est actuellement adoptée d'une façon générale par les auteurs, à la seule exception de Sotelo.

Nous nous proposons maintenant de la confronter à certains des faits que nous observons dans la méïose de *Philænus spumarius* L.

1° Dans cette espèce, l'organisation très différenciée de la *région centrale* des formations tripartites ne donne pas du tout l'impression de tirer son apparence de la simple juxtaposition ou surimposition de fibrilles issues des deux régions latérales. Au contraire, la structure réalisée, d'une grande individualité et d'une réelle originalité morphologique, nous paraît très éloignée de la conception de Moses d'une « ligne d'appariement ». D'ailleurs, cette individualité morphologique de la région centrale, nous semble correspondre à la particularité biochimique observée par Moses lui-même, à savoir l'absence de DNA, présent seulement dans les parties latérales.

2° D'autre part, si les formations tripartites comprennent chacune les éléments caractéristiques d'un bivalent, que signifie leur *disposition en couronne* dans le noyau? Cette ordonnance qui se situerait au zygotène ou au pachytène, représenterait donc un aspect du « bouquet ». Or les diverses sections des formations en couronne ont une longueur moyenne (2 500 Å) qui, rapportée à l'épaisseur approximative de la coupe qui les contient (400 Å), montre qu'elles sont très peu inclinées par rapport au plan de cette coupe (de l'ordre de 10°). On les voit mal, dans ces conditions, résulter de la section d'un bouquet des chromosomes.

3° Enfin, les *formations multiples* présentent le caractère fondamental de montrer des « régions latérales » situées entre deux « régions centrales ». Si une « région latérale » représente réellement l'axe d'un chromosome, celui-ci serait donc apparié en même temps avec deux autres chromosomes. Si la formation multiple est réalisée par un (hypothétique) rapprochement de plusieurs bivalents appariés, chaque « région latérale » comprend alors des éléments de deux chromosomes. Mais ceux-ci seraient profondément intriqués. On voit que, de toute manière, ces formations multiples ne peuvent être interprétées par la théorie du « synaptinemal complex ».

Conclusion. — Les divers aspects nouveaux décrits dans cette Note préliminaire nous semblent donc demander une explication que la théorie du « synaptinemal complex », dans sa formulation actuelle, semble insuffisante à fournir.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) Avec la collaboration de Mlle G. Boguais, biologiste adjointe et de M. B. Morille, aide technique.

(2) A. Boring, *Biol. Bull.*, 34, 1913, p. 133.
(3) J. R. Coleman et M. J. Moses, *J. Cell Biol.*, 23, 1964, p. 63.
(4) D. W. Fawcett, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 403.
(5) G. F. Meyer, in *Proceedings of the European Regional Conference on Electron Microscopy*, Delft, 2, 1960, p. 951.
(6) G. F. Meyer, in *Proceedings of the Third European Regional Conference*, Prague, vol. B, 1964, p. 461.
(7) M. J. Moses, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 215.
(8) M. J. Moses, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, suppl., p. 397.
(9) M. J. Moses, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 633.
(10) M. J. Moses, *in* Bourne, *Cytology and Cell Physiology*, 1964.
(11) J. R. Sotelo et O. Trujillo-Cenoz, *Exptl. Cell Res.*, 14, 1958, p. 1.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 2, place Pasteur, Rennes.*)

BIOCHIMIE. — *Données supplémentaires sur l'inhibiteur de trypsine de pancréas de Bœuf.* Note (*) de MM. **Edgar Sach, Maurice Thély** et **Jean Choay**, présentée par M. Maurice Fontaine.

On purifie l'inhibiteur de trypsine de pancréas de Bœuf par chromatographie sur CM-cellulose et l'on décrit quelques-unes de ses propriétés qui montrent qu'il s'agit d'une substance homogène.

Diverses méthodes [(1), (2), (3), (4)] ont été appliquées à la purification de l'inhibiteur de trypsine de pancréas de Bœuf, isolé et cristallisé par Künitz et Northrop (5). Dans la présente Note nous indiquons les résultats que nous avons obtenus en purifiant cet inhibiteur à l'échelle préparative par chromatographie sur une cellulose échangeuse d'ions (CM-cellulose).

3 g de l'inhibiteur cristallisé selon Künitz et Northrop (5), dissous dans 10 ml d'une solution tampon phosphate de sodium 0,005 M, pH 7, sont introduits dans une colonne (3 × 50 cm) de CM-cellulose (Serva Entwicklungslabor, Heidelberg) préalablement équilibrée avec ce même tampon. On procède à l'élution préliminaire par la solution tampon phosphate 0,005 M, pH 7, d'une fraction non retenue sur la colonne dans ces conditions (fraction A; *fig.* 1). La fraction C (*fig.* 1) est éluée par un gradient de molarité (volume de la chambre de mélange : 250 ml; éluant dans la chambre de stockage : tampon phosphate de sodium 0,5 M, pH 7). Finalement par élution à la soude 0,25 M, on obtient une fraction D (*fig.* 1). L'élimination des phosphates de ces différentes fractions se fait par dialyse contre une solution d'acétate d'ammonium 0,5 M (membrane de dialyse Visking Viscora 35/40). Nous avons pu également la réaliser par filtration sur gel de Sephadex G-75, en utilisant l'acétate d'ammonium 0,5 M comme agent d'élution. Les différentes fractions sont ensuite lyophilisées.

L'activité inhibitrice de ces différentes fractions est déterminée par inhibition partielle d'une trypsine cristallisée en mesurant l'activité résiduelle de cette enzyme. On utilise comme substrat l'ester éthylique de la N-benzoylarginine. Les résultats sont exprimés en unités d'activité enzymatique, suivant la recommandation de l'Union Internationale de Biochimie [méthode F. I. P. (6)]. L'activité inhibitrice est exclusivement présente dans la fraction C, les autres fractions se révèlent inactives.

L'activité spécifique du matériel de départ était de 96,2 U.I./mg selon F.I.P., celle de la fraction C étant de 92,8 U.I./mg, le facteur d'enrichissement obtenu est de 2. Cette opération est réalisée avec un rendement voisin de 95 %. La fraction C, rechromatographiée dans les mêmes conditions (fraction C'; *fig.* 2) retient son identité chromatographique et son activité spécifique.

Le comportement de cette fraction rechromatographiée C' a également été étudié par filtration sur gel de Sephadex, selon la technique de Porath et Flodin (7). 100 mg de la fraction rechromatographiée C' sont dissous

dans 2 ml d'acétate d'ammonium 0,5 M et introduits dans une colonne (2 × 85 cm) de Sephadex G-50. L'élution est effectuée par l'acétate d'ammonium 0,5 M. On obtient un pic unique qui sort légèrement retardé (*fig.* 3).

Cet inhibiteur chromatographiquement pur dans les conditions décrites, a été soumis à l'électrophorèse sur gel d'acrylamide (disc-électrophorèse) et à l'ultracentrifugation analytique.

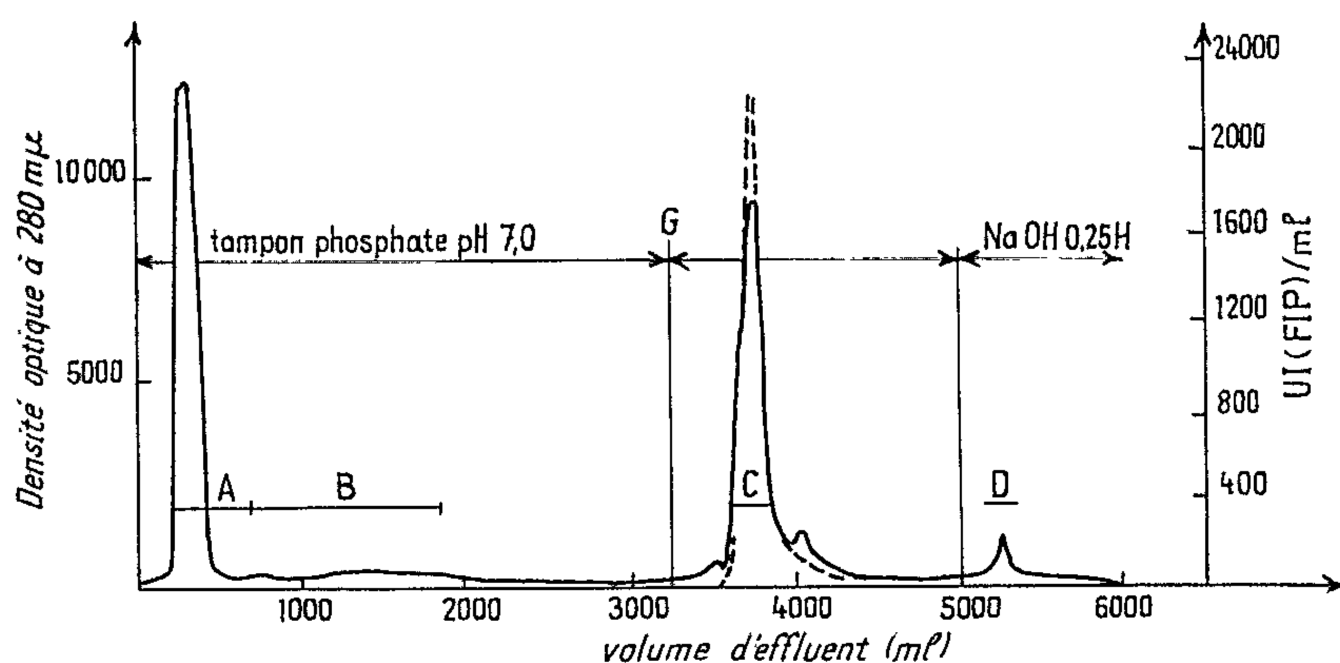


Fig. 1. — Chromatographie de 3 g d'inhibiteur de trypsine de pancréas de Bœuf sur une colonne de CM-cellulose (50 × 3 cm); fractions de 15 ml; vitesse d'écoulement : 82 ml/h; tampon initial : phosphate de sodium 0,005 M, pH 7; G : introduction du gradient (pH 7, 0,005 M → 0,5 M; température ordinaire.

——— Densité optique à 280 mμ.

- - - - - - - Activité inhibitrice exprimée en unités U. I. (F. I. P.).

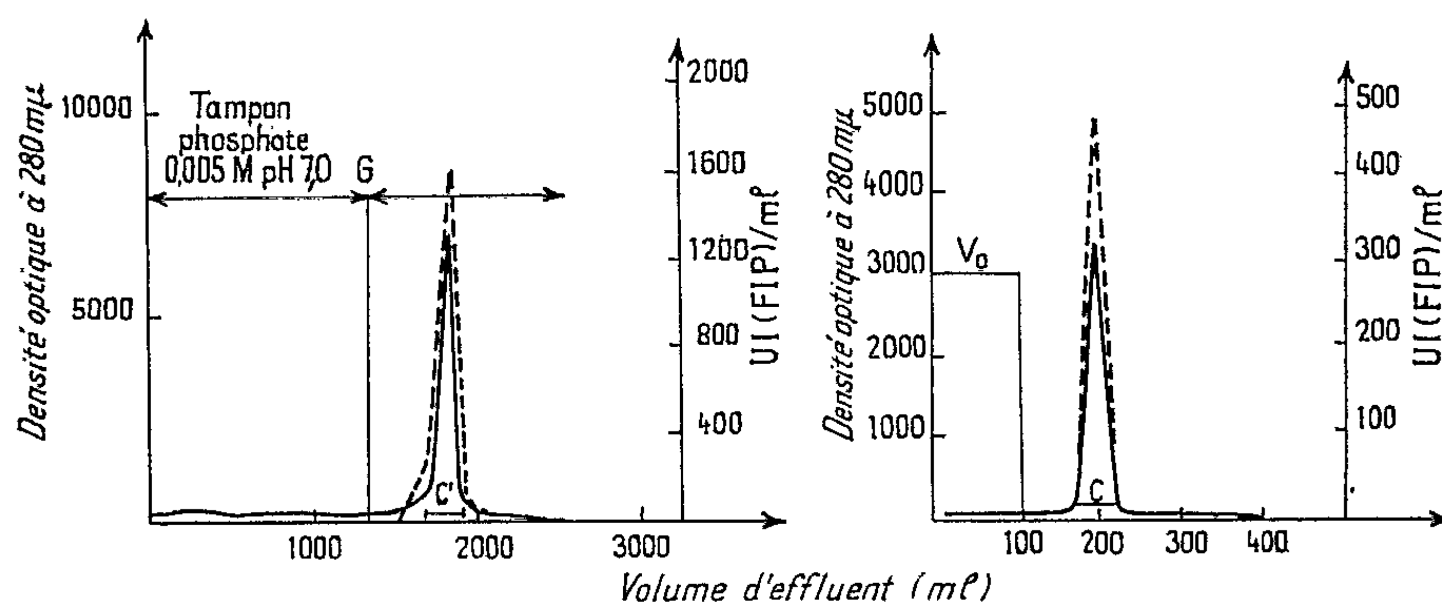


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Rechromatographie de 750 mg de la fraction C sur une colonne de CM-cellulose (51 × 3 cm); fractions de 10 ml; vitesse d'écoulement : 50 ml/h; conditions d'élution analogues à celles de la figure 1; température ordinaire.

——— Densité optique à 280 mμ.

- - - - - - - Activité inhibitrice exprimée en unités U. I. (F. I. P.).

Fig. 3. — Filtration de 100 mg de fraction rechromatographiée (C') sur colonne de Sephadex G-50 (2 × 85 cm); température ordinaire; fractions de 5 ml; vitesse d'écoulement : 12,5 ml/h; vo : volume d'élution d'un soluté totalement exclu de gel.

——— Densité optique à 280 mμ.

- - - - - - - Activité inhibitrice exprimée en unités U. I. (F. I. P.).

L'électrophorèse sur gel de polyacrylamide a été effectuée selon la technique d'Ornstein et Davis ([8]) en tampon Tris (hydroxylaminométhane) 0,025 M, 0,192 M glycine, pH 8,3. La durée de l'expérience est de 35 mn (tube de 6,5 × 0,5 cm; 400 μg d'inhibiteur par tube; 2,5 mA par tube). Les gels sont fixés par l'Amido-Schwartz. Les résultats de l'expérience indiquent que l'inhibiteur chromatographiquement pur présente une bande unique, contrairement au produit de départ qui présentait quatre bandes.

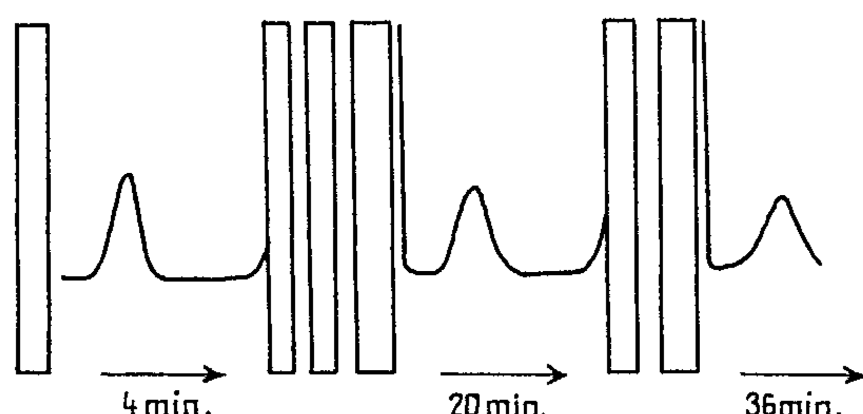


Fig. 4. — Diagramme de sédimentation de l'inhibiteur de trypsine purifié : 18 mg/ml dans un tampon 0,15 M KCl-0,01 M glycine-NaOH, pH 10,00. La sédimentation s'effectue en direction des flèches; les photos ont été prises avec une inclinaison de la barre de 70°, respectivement à 4, 20 et 36 mn d'intervalle, après avoir atteint la vitesse de 59 780 t/mn. Température : 20°C. $s = 0,83$.

L'ultracentrifugation analytique a été réalisée à l'aide d'une ultracentrifugeuse analytique Spinco, modèle E, équipée d'un système optique Schlieren. La figure 4 reproduit une expérience type. Dans ces conditions, l'inhibiteur de trypsine sédimente comme une substance homogène avec une vitesse de sédimentation de 0,83 à 20°C, à la concentration utilisée.

D'autre part on a vérifié que cette substance ainsi préparée n'a pas montré de perte d'activité inhibitrice après 18 mois à température ordinaire, en solution ClNa 0,14 M.

En conclusion, l'inhibiteur de trypsine de pancréas de Bœuf purifié dans les conditions décrites se présente sous la forme d'une substance homogène aux différents critères auxquels elle a été soumise.

(*) Séance du 22 février 1965.

([1]) N. M. Green et E. Work, *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 257.
([2]) R. Avineri, G. Blaver et M. Rigbi, *Israël J. Chem.*, 1, 1963, p. 199.
([3]) M. E. Scevola, M. Franchini et A. de Barbieri, *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, 38, 1963, p. 1771.
([4]) B. Kassel, M. Radicevic, S. Berlow, R. Peanasky et M. Laskowski, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 3274.
([5]) M. Künitz et J. H. Northrop, *J. Gen. Physiol.*, 19, 1936, p. 991.
([6]) *Congrès de la Fédération Internationale Pharmaceutique*, Amsterdam, 1964.
([7]) J. Porath et P. Flodin, *Nature*, 183, 1959, p. 1657.
([8]) L. Ornstein et B. J. Davis, *Disc Electrophoresis*, Preprinted by distillation Products Industries, Rochester, New York, 1962.

(*Laboratoire Choay*, 48, *avenue Théophile-Gautier, Paris*, 16e.)

BIOCHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Duplication des acides nucléiques par formation de complexes intermédiaires de transfert de charge* (Pu-Py)M^{+n}(Pu-Py). Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

La synthèse de DNA à partir d'un modèle à double chaîne peut s'expliquer par la formation de complexes entre les Pu-Py du modèle et des Pu-Py homologues libres, par l'intermédiaire d'un cation métallique. Une polymérase permet les liaisons diester entre les pPu-pPy accolées aux Pu-Py du modèle. Exemple : Synthèse *de novo* de DNA et synthèse de RNA sur un modèle DNA.

Introduction. — Un premier mode de duplication du DNA, est celui qui consiste dans le dédoublement des deux chaînes de polynucléotides du modèle. Puis chacune des chaînes se complète par la liaison d'une purine à une pyrimidine et *vice versa*. Ce mode de duplication ne peut cependant pas se produire lors de la synthèse *de novo* de DNA, où un oligo-DNA de faible poids moléculaire, sert de modèle pour la synthèse d'un DNA macromoléculaire. Dans ce cas, d'ailleurs, le DNA modèle ne se dédouble pas. Un processus alors est possible si l'on considère les interactions électroniques possibles entre des molécules planes possédant des électrons mobiles π.

Pour que deux molécules planes non liées par des liaisons covalentes puissent former un *complexe de transfert de charge*, il faut que l'une des molécules puisse recevoir au moins une paire d'électrons de l'autre. Il se forme un complexe donneur/accepteur, où le p. b. n. l. de la molécule « accepteur » peut recevoir la paire d'électrons du p. h. n. o. de la molécule « donneur ». Comme un électron a toujours tendance à tomber d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie inférieure, il est nécessaire que le p. b. n. l. de l'accepteur soit d'énergie plus basse que celle du p. h. n. o. du donneur. Il faut aussi que ces niveaux soient « liants ».

Une telle interaction ne peut exister entre deux Pu-Py identiques. Ainsi entre un A-T et un autre A-T ou G-C et un autre G-C ayant mêmes niveaux d'énergie, l'interaction est trop faible. Donc pour la formation d'un complexe de transfert de charge entre deux homologues Pu-Py, il doit y avoir un intermédiaire. Cet intermédiaire est généralement un cation métallique formant un complexe Pu-M^{+n}-Py accepteur ([1]).

Remarque. — Les Pu-Py qui viennent s'accoler aux bases puriques et pyrimidiques du DNA modèle, appartiennent, naturellement, à des nucléotides dpPu-pPy.

1. Synthèse d'un DNA a partir d'un DNA modèle a double chaîne en hélice. — *a. Le DNA synthétisé est identique au modèle.* — Si le DNA modèle a pour Pu-Py des molécules adénine-thymine et guanine-cytosine, pour s'accoler à ces molécules planes afin de former un complexe de transfert de charges, il faut nécessairement des Pu-M^{+n}-Py qui aient, soit ses p. h. n. o.

donneurs sur les p. b. n. l. des A-T et G-C du DNA modèle, soit ses p. b. n. l. accepteurs des p. h. n. o. de A-T et G-C.

Si l'on consulte le tableau général des plus hauts niveaux occupés (p. h. n. o.) et des plus bas niveaux libres (p. b. n. l.) selon le cation métallique intermédiaire ([1]), on peut voir que ce sont les complexes Pu-M_{tr}^{+n}-Py formés à l'aide d'un cation du premier groupe de transition, qui peuvent être utilisés.

	DNA.			
	A-T.	G-C.	A-M_{tr}^{+n}-T.	G-M_{tr}^{+n}-C.
p. h. n. o...	1,2410	1,3210	1,4180 à 1,7985	1,4087 à 1,7547
p. b. n. l...	1,2239	1,1785	1,2893	1,3210

D'après ce tableau, le p. b. n. l. de A-M_{tr}^{+n}-T est accepteur de la paire d'électrons occupant le p. h. n. o. (1,2410) de A-T. D'autre part, le p. b. n. l. de G-M_{tr}^{+n}-C est accepteur de la paire d'électrons qui occupe le p. h. n. o. (1,3210) de G-C.

Il va donc s'établir une liaison moléculaire π entre A-T et A-M_{tr}^{+n}-T d'une part, et entre G-C et G-M_{tr}^{+n}C d'autre part. Si les molécules Pu-M_{tr}^{+n}-Py sont des molécules libres, elles viendront se disposer le long du DNA modèle de telle façon que A-M_{tr}^{+n}-T s'accole à A-T et G-M_{tr}^{+n}-C à GC. La polymérase permet la formation des liaisons diester entre les Pu-M_{tr}^{+n}-Py. Le cation métallique M_{tr}^{+n} intermédiaire, qui se trouve soumis au champ de deux molécules identiques, dans chacun des complexes de transfert de charge, va tendre à se placer à égale distance de chacun des plans. Il va se former des complexes (A-T)-M_{tr}^{+n}-(A-T) et (G-C)-M_{tr}^{+n}-(G-C). Dans la formation de tels complexes « sandwich » les électrons π des molécules planes, situées de part et d'autre du cation métallique, utilisent des orbitales libres ou libérées du cation métallique. Cependant, ces orbitales ne sont que neuf et ne sont pas suffisantes pour recevoir les électrons mobiles des deux Pu-Py. Ces électrons en surplus devront donc utiliser des orbitales antiliantes, ce qui rend le complexe (Pu-Py)-M_{tr}^{+n}-(Pu-Py) très instable.

Après dissociation des complexes (Pu-Py)-M_{tr}^{+n}-(Pu-Py) dans le complexe macromoléculaire DNA-M_{tr}^{+n}-DNA à quatre chaînes, il y aura formation de deux DNA *identiques* ayant même nombre et même disposition des molécules planes A-T et G-C.

Ce mode de duplication rappelle celui qui se produit au cours de la mitose ([2]). Ce fait a été observé au microscope électronique ([3]).

b. Le DNA synthétisé a un rapport AT/GC *inverse de celui du DNA modèle.* — Si dans l'un des DNA le p. b. n. l. de G-M^{+n}-C est accepteur de la paire d'électrons occupant le p. h. n. o. de A-T, et que d'autre part, le p. b. n. l. de A-M^{+n}-T est accepteur de la paire d'électrons occupant le p. h. n. o. de G-C, il y aura encore formation de complexes de transfert

de charges (Pu-Py)/(Pu-M^{+n}-Py). Toutefois, ce ne seront plus des complexes formés des mêmes bases puriques et pyrimidiques.

L'exemple peut en être donné en prenant comme Pu-M^{+n}-Py « accepteurs » les Pu-Mg^{+2}-Py. D'après le tableau général des niveaux d'énergie ([1]) on a

	A-T.	G-3H-C.	A-Mg^{+2}-T.	G-Mg^{+2}-C.
p. h. n. o...	1,2410	1,1881	1,3628	1,3222
p. b. n. l...	1,2239	0,9988	1,2250	1,2854

Le G-3H-C représente une molécule de guanine-cytosine où la purine est liée à la cytosine par trois liaisons H comme dans le modèle de Watson et Crick. Dans un DNA de ce modèle, le p. b. n. l. (1,2239) de A-T est accepteur de la paire d'électrons occupant le p. h. n. o. (1,1881) de G-C. Ce qui stabilise la molécule de DNA.

En présence de A-Mg^{+2}-T, la paire d'électrons provenant de G-C aura tendance à tomber sur le p. b. n. l. (1,2250) de A-Mg^{+2}-T légèrement plus bas. Donc la paire d'électrons du p. h. n. o. (1,1881) de G-3H-C peut servir de liaison moléculaire π entre G-3H-C et A-Mg^{+2}-T.

D'autre part, le p. b. n. l. (1,2854) de G-Mg^{+2}-C peut recevoir la paire d'électrons occupant le p. h. n. o. (1,2410) de A-T, liant ainsi A-T et G-Mg^{+2}-C. Il y a ainsi formation de complexes de transfert de charge : (A-T)/(G-Mg^{+2}-C) et (G-3H-C)/(A-Mg^{+2}-T).

A l'aide d'une polymérase catalysant la formation de liaisons diester entre les Pu-Py accolés au DNA modèle on aura un DNA à quatre chaînes.

Les molécules planes A-T et G-C n'étant pas tout à fait identiques, il est plus difficile d'envisager un complexe sandwich, (A-T)-Mg^{+2}-(G-C), où le cation métallique est à égale distance de tous les atomes.

Cependant les molécules A-T et G-3H-C sont suffisamment semblables pour envisager un complexe en utilisant les orbitales libres de Mg^{+2}. Les orbitales liantes de Mg^{+2} ne peuvent recevoir que 18 électrons, donc sont insuffisantes pour recevoir tous les électrons mobiles de A-T et G-C. Les complexes (A-T)-Mg^{+2}-(G-3H-C) sont donc peu stables, les autres électrons utilisant des orbitales antiliantes.

Lors de la dissociation du DNA à quatre chaînes en deux DNA à deux chaînes, le DNA synthétisé pourra être identique au DNA modèle si celui-ci a le rapport (A-T)/(G-C) = 1. C'est-à-dire autant de A-T que de G-C. Par contre, si le rapport (A-T)/(G-C) est différent de 1, le DNA synthétisé aura la séquence inverse de celle du DNA modèle, mais même longueur. Si le DNA modèle à deux fois plus de A-T que de G-C, le DNA synthétisé aura deux fois plus de G-C que de A-T.

2. Synthèse d'une macromolécule de DNA a partir d'oligo-DNA. — Il peut se former un DNA à deux chaînes, de poids moléculaire élevé à l'aide d'un certain nombre de DNA de faible poids moléculaire. Il suffit qu'à une extrémité se trouve un Pu-Mg^{+2}-Py. Soit G-Mg^{+2}-C, par exemple

accepteur d'une paire d'électrons de A-T. Ou soit A-Mg^{+2}-T accepteur de G-3H-C. Il pourra se former des liaisons moléculaires entre la molécule Pu-Py d'une extrémité d'un des oligo-DNA avec le Pu-Mg^{+2}-Py d'un autre. Il s'ensuivra la formation d'un DNA à deux chaînes où tous les oligo-DNA seront liés bout à bout.

Ce processus rappelle la formation du cordon de chromatine dans le noyau cellulaire.

3. Synthèse d'un RNA selon un DNA modèle. — On peut envisager la synthèse d'un RNA à partir de pA-pU et pG-pC avec comme modèle un DNA dont les Pu-M^{+n}-Py en seraient accepteurs. En se reportant au tableau général des niveaux d'énergie ([1]), on voit que un DNA-M_{tr}^{+n} a ses Pu-M^{+n}-Py accepteurs par rapport au pA-pU et pG-pC.

	A-U.	G-C.	A-M_{tr}^{+n}-T.	G-M_{tr}^{+n}-C.
p. h. n. o. ...	1,2534	1,3210	1,4180 à 1,7985	1,4087 à 1,7547
p. b. n. l. ...	0,9854	1,1785	1,2893	1,3210

La paire d'électrons occupant le p. h. n. o. (1,2534) de A-U peut « tomber » sur le p. b. n. l. (1,2893) de A-M_{tr}^{+n}-T. De même, le p. b. n. l. de G-M_{tr}^{+n}-C peut recevoir la paire d'électrons occupant le p. h. n. o. de G-C.

Les molécules pA-pU vont venir s'accoler aux A-M_{tr}^{+n}-T et les molécules pG-pC aux G-M_{tr}^{+n}-C du DNA modèle.

A l'aide de la polymérase qui permet la formation de liaisons diester, les pA-pU et pG-pC vont être liés. Il se constitue ainsi un acide nucléique hybride à quatre chaînes DNA-M_{tr}^{+n}-RNA.

Le cation métallique dans le complexe G-M_{tr}^{+n}-C/G-C est soumis de part et d'autre à deux molécules identiques, donc qui exercent le même champ. Il en est presque de même pour les M_{tr}^{+n} soumis, d'une part au champ de A-T, d'autre part de A-U.

Les complexes (Pu-Py)-M_{tr}^{+n}-(Pu-Py) formés à l'aide du cation intermédiaire appartenant au premier groupe de transition, sont peu stables toujours pour la raison que les orbitales liantes du cation métallique ne sont pas en nombre suffisant pour recevoir tous les électrons. Ces derniers utilisent alors des orbitales antiliantes où, au contraire, les électrons qui les occupent tendent à ce que les molécules en présence se repoussent. D'où dissociation du complexe hybride DNA-M_{tr}^{+n}-RNA en libérant le DNA et une molécule de RNA contenant autant de G-C que le modèle et de A-U que celui-ci possède de A-T.

(*) Séance du 15 mars 1965.

([1]) A. Goudot, *Cahiers de Physique*, n° 161, 1964, p. 8-25.
([2]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4155.
([3]) C. E. Hall et L. F. Cavalieri, *J. Biophys. Bioch. Cytol.*, 10, 1961, p. 347.

(*45, boulevard Murat, Paris, 16e.*)

ENZYMOLOGIE. — *Variation chez le Rat du taux d'inhibiteur sérique de la DNAse I, en fonction de l'âge de l'animal.* Note (*) de M. **Gérard Berger** (1), présentée par M. Maurice Fontaine.

On a étudié les variations du taux de l'inhibiteur sérique de la DNAse I en fonction de l'âge de l'animal. Celui-ci, faible à la naissance, passe par un maximum vers 6 à 7 semaines et décroît lentement.

On a montré que l'inhibiteur sérique provient presque exclusivement des thrombocytes.

Introduction. — Des inhibiteurs de la DNAse I ont été déjà mis en évidence dans divers tissus, notamment chez le Rat [(2) à (5)]. Pour notre part, nous avons étudié l'un d'eux dans le sérum de Rat [(6), (7)]. Le taux d'inhibiteur sérique s'est avéré dépendre de la souche, du régime, de l'âge et, dans une moins grande mesure, du sexe de l'animal. Nous exposerons ici nos résultats sur l'influence de l'âge, chez le Rat Wistar WAG, alimenté avec un régime standard bien équilibré (8).

Matériel et méthodes. — 1. Le sang est recueilli par ponction aortique et on le laisse coaguler une nuit. Le sérum est ensuite séparé et centrifugé. Il est conservé au congélateur si le dosage n'est pas effectué immédiatement (on n'a pas observé de diminution du pouvoir inhibiteur après congélation). Pour les jeunes rats, le sang est recueilli par décapitation. Des essais effectués sur des rats adultes montrent que le taux d'inhibiteur du sérum obtenu par décapitation est supérieur de 20 % à celui du sérum obtenu par ponction aortique. Cette différence est sans doute due à une contamination du sang par les tissus des bords de la plaie. Les mesures effectuées sur les jeunes rats sont donc entachées d'une erreur par excès.

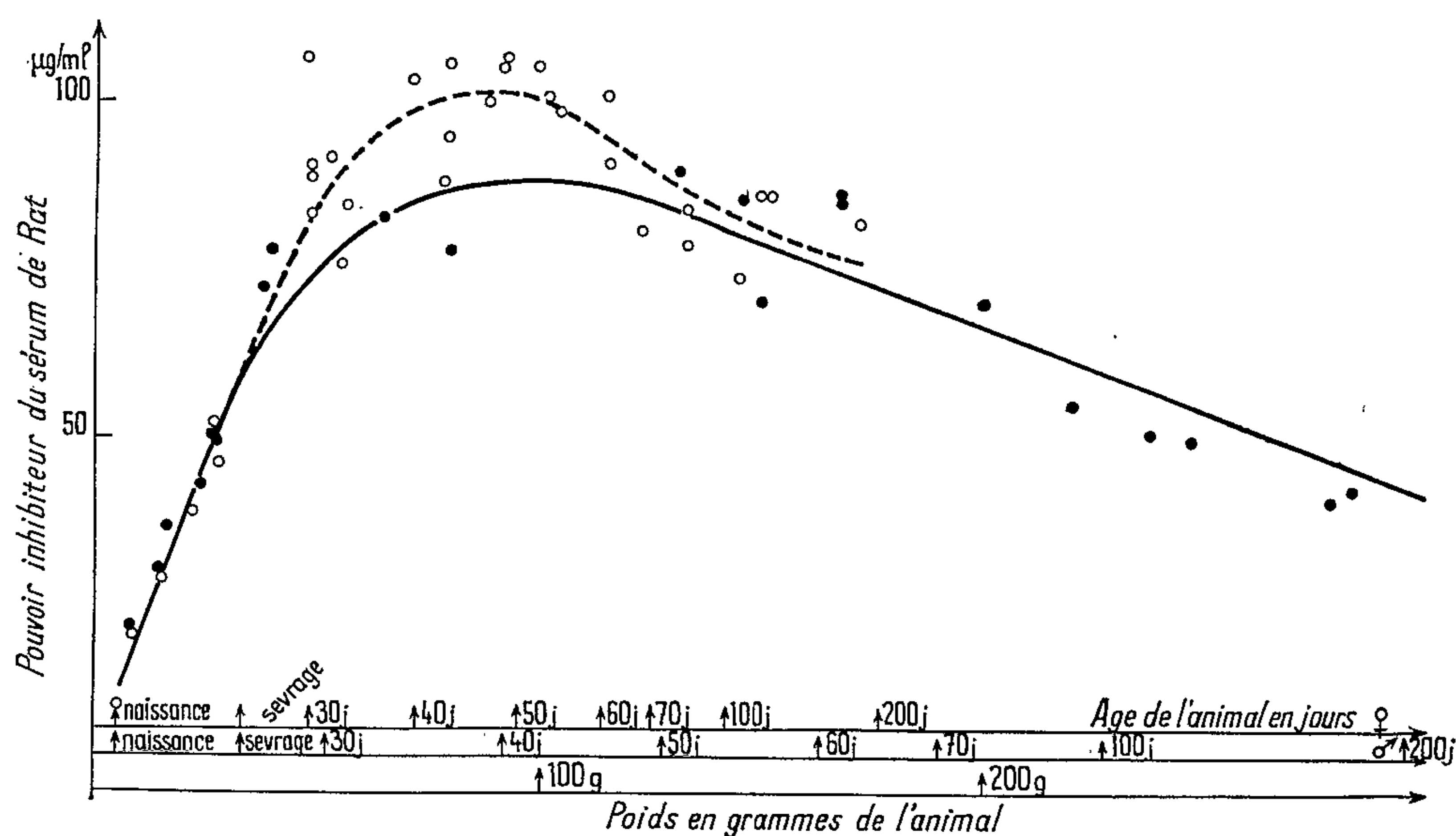
2. *Dosage de l'inhibiteur sérique.* — La méthode a été préalablement décrite (6). Le pouvoir inhibiteur du sérum est exprimé en microgrammes de DNAse inhibée par millilitre de sérum, dans les conditions utilisées ici.

Résultats. — 1. Les courbes 1 et 2 montrent que le taux d'inhibiteur sérique qui correspond à la naissance à 10 μg de DNAse inhibée par millilitre de sérum, augmente chez le mâle jusqu'à 90 μg/ml vers 45 jours et chez la femelle, jusqu'à 100 μg/ml vers 50 jours. Il décroît ensuite plus rapidement chez le mâle que chez la femelle. Il n'est plus que de 40 μg/ml chez le mâle de 200 jours et de 80 μg/ml chez la femelle du même âge.

Par ailleurs le taux des protéines sériques, évalué par la mesure de la densité optique à 280 mμ, reste sensiblement constant. Il n'augmente que de 25 % environ pendant toute la période considérée.

Enfin les courbes d'intensité de croissance (accroissement pondéral pour des périodes égales, rapporté au poids au début de la période) pour

la souche de rat soumis au régime utilisé, présentent un maximum vers le 50e jour ([8]). Bien qu'il n'existe pas de corrélation simple entre le taux d'inhibiteur sérique et l'intensité de croissance, la coïncidence des maximums laisse à penser que l'inhibiteur de DNAse I pourrait jouer un rôle dans la croissance de l'animal.



Courbes 1 et 2. — Pouvoir inhibiteur de la DNAse I du sérum de Rat en fonction du poids et de l'âge de l'animal.
(1) Animaux mâles (——●——).
(2) Animaux femelles (----○----).
La concentration en inhibiteur est exprimée en microgrammes de DNAse inhibée par millilitre de sérum, dans les conditions du dosage.

2. Les résultats exprimés ici sont obtenus sans tenir compte de la DNAse sérique. Or celle-ci est en très faible quantité, comme il va être montré plus loin. Lorsqu'une enzyme est en présence d'un grand excès de son inhibiteur, la vitesse de réaction, pour une concentration donnée en substrat est de la forme

$$V = \frac{k E_t}{1 + f\left(\frac{I_t}{K_i}\right)}$$

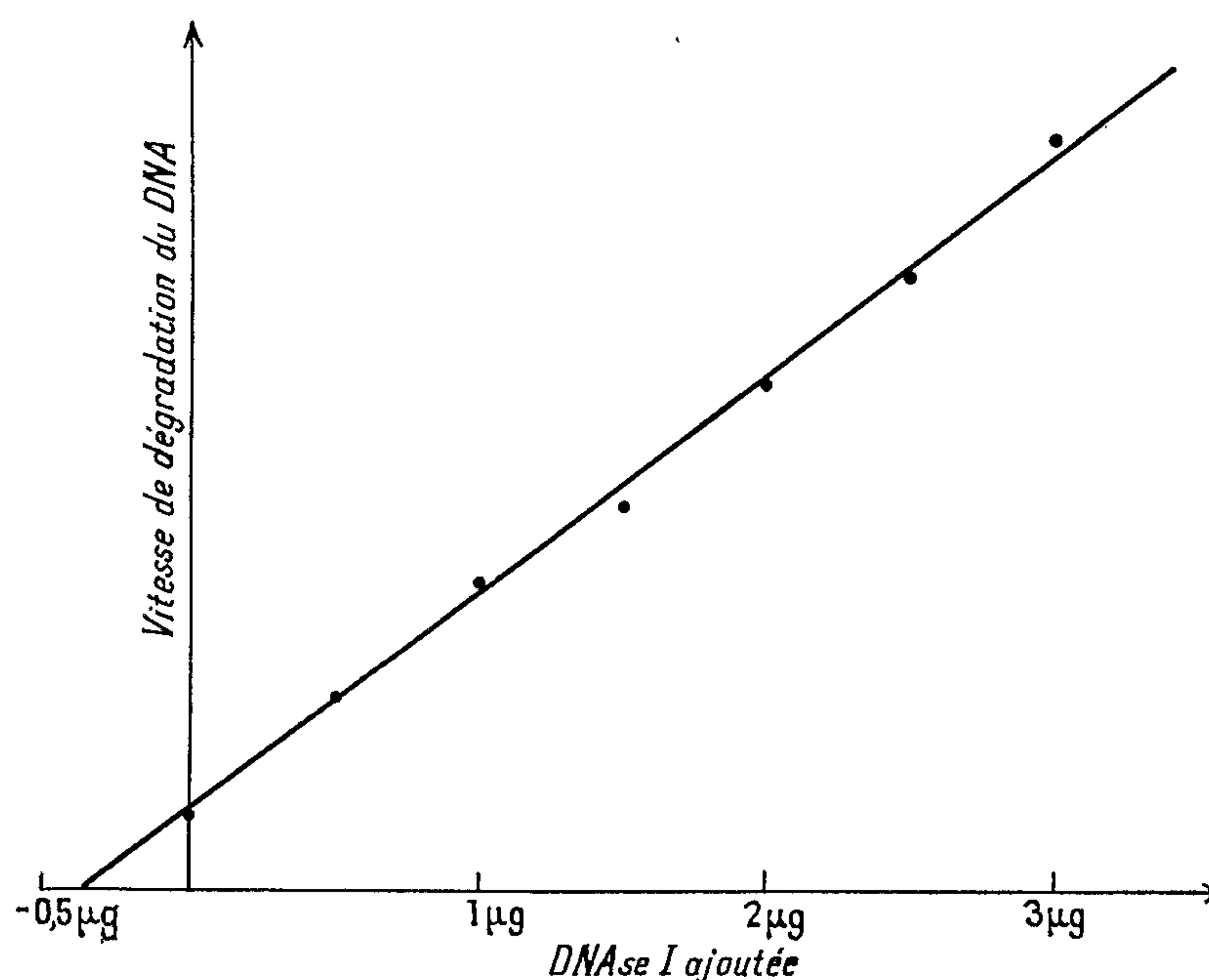
où

E_t, concentration totale en enzyme;
I_t, concentration totale en inhibiteur;
k et K_i, constantes.

La vitesse est donc proportionnelle à la quantité d'enzyme totale. Nous avons tracé la courbe des vitesses de réaction pour une quantité constante de sérum, additionnée de quantités variables de DNAse I.

$E_t = E_s + x$, où E_s, concentration de la DNAse contenue dans le sérum et x, concentration de la DNAse I ajoutée.

La vitesse se trouve être linéaire en fonction de $E_s + x$ (courbe 3). L'intersection avec l'axe indique la concentration E_s de la DNAse sérique. Elle est de l'ordre de 0,2 μg/ml de sérum. Lors du dosage de l'inhibiteur, nous utilisons 1 à 2.10^{-3} ml de sérum contenant donc 0,2 à $0,4.10^{-3}$ μg de DNAse sérique, quantité négligeable devant celle de la DNAse I ajoutée. Nous avons admis implicitement que la DNAse sérique de Rat a les mêmes constantes de réaction vis-à-vis du DNA et de l'inhibiteur que la DNAse pancréatique de Bœuf. Or ceci n'est qu'une approximation. Cependant, la méthode permet de montrer que la concentration de la DNAse sérique est très faible devant celle de son inhibiteur et que le dosage de celui-ci n'en est pas perturbé.



Courbe 3. — Vitesse de dégradation du DNA pour 2 ml de sérum de rat adulte, en fonction de la quantité de DNAse I ajoutée.
L'intersection avec l'axe indique la quantité de DNAse sérique : 0,4 μg pour 2 ml de sérum.

3. Une expérience portant sur quatre rats adultes a permis de montrer par ailleurs que l'inhibiteur de DNAse sérique provient presque exclusivement des thrombocytes. Les pourcentages suivants d'activité inhibitrice ont été obtenus :

Plasma, 4 %; thrombocytes, 79 %; leucocytes et érythrocytes, 17 %.

Remarques. — La pureté des thrombocytes a été vérifiée.

— En tenant compte de la contamination en thrombocytes de la fraction de leucocytes et d'érythrocytes, le pourcentage d'activité inhibitrice de cette fraction est 15 % environ. L'activité est répartie également

entre les deux éléments et a déjà été mise en évidence par divers auteurs [(10) à (13)].

— Enfin, aux erreurs de mesure près, la totalité de l'enzyme est retrouvée dans le sérum, ce qui signifie que lors de la coagulation, l'inhibiteur de DNAse est libéré des éléments figurés.

CONCLUSION. — On a donc mis en évidence que le taux d'inhibiteur du sérum de Rat, faible à la naissance, augmente considérablement, atteint son maximum entre la 6e et 7e semaine et décroît ensuite lentement. Mukundan et coll. (14) ont montré par ailleurs que l'activité DNAsique dans le foie de Rat est élevée chez le jeune animal, minimale chez l'adulte de 10 semaines à 10 mois et qu'elle augmente ensuite. Nos résultats vont donc dans le même sens. D'autre part, la comparaison des courbes d'intensité de croissance et de celles du taux de l'inhibiteur sérique de la DNAse I laisse à penser que celui-ci pourrait jouer un rôle dans la croissance. Enfin, l'inhibiteur sérique provient presque exclusivement des thrombocytes. Les variations en enzyme du sérum peuvent provenir de celles du nombre des thrombocytes ou de leur teneur en enzyme. On peut se demander aussi quelle est la signification physiologique de cette réserve en inhibiteur de la DNAse I, libérable lors de la coagulation du sang.

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle J. Bordé.

(2) E. J. COOPER, M. L. TRAUTMANN et M. LASKOWSKI, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 73, 1950, p. 219.

(3) J. M. LOISELLE et R. CARRIER, *Cand. J. Biochem. and Physiol.*, 41, 1963, p. 2423.

(4) B. FESTY et C. PAOLETTI, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3682.

(5) R. ZALITE et J. S. ROTH, *Arch. Biochem. Biophys.*, 107, 1964, p. 16.

(6) G. BERGER et P. MAY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 738.

(7) G. BERGER et P. MAY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1093.

(8) E. LE BRETON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2446.

(9) C. VIDRON, *Contribution à la Génétique du Rat blanc* (*Diplôme de l'E. P. H. E.*, juillet 1964, p. 79-80).

(10) O. CHEPINOGA et L. RUKINA, *Ukrain. Biokh. Zh.*, 27, 1955, p. 32.

(11) S. GUPTA et R. HERRIOT, *Arch. Biochem. Biophys.*, 101, 1963, p. 88.

(12) H. HENSTELL, R. FREEDMAN et B. GINSBURG, *Cancer Res.*, 12, 1952, p. 346.

(13) N. B. KURNICK, L. SCHWARTZ, S. PARISER et S. LEE, *J. Clin. Invest.*, 32, 1953, p. 193.

(14) M. MUKUNDAN, A. DEVI et N. SARKAR, *Exper. Cel. Res.*, 32, 1963, p. 251.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S., B. P. n° 8, Villejuif, Seine.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement de l'acide α-aminooctanoïque à partir d'un hétéropeptide d'origine fongique.* Note (*) de MM. **Thadée Staron**, **Claude Allard** et **Nguyen Dat Xuong**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'acide α-aminooctanoïque a été identifié et isolé à partir d'un hétéropeptide intramycélien d'*Aspergillus atypique*, provenant d'une terre arable de Versailles.

A partir du mycélium d'un *Aspergillus atypique*, nous avons isolé un hétéropeptide qui libère à l'hydrolyse chlorhydrique de l'acide α-amino-octanoïque.

*Morphologie et physiologie de l'*Aspergillus. — Le microorganisme producteur de l'acide α-aminooctanoïque est un *Aspergillus atypique* à croissance très lente et à sporulation peu abondante. Sur milieu de Czapeck solide, le mycélium est blanc avec des cellules basales vertes; les conidiophores, cloisonnés à parois épaisses non ponctuées, sont constitués de trois à quatre stérigmates, qui peuvent être simples ou doubles; les conidies de dimensions $2{,}6 \times 3{,}5\ \mu$ sont échinulées et de couleur jaune verdâtre.

Quels que soient le milieu de base et les constituants nutritifs utilisés, la croissance du champignon est toujours extrêmement lente et n'est terminée qu'après 35 à 50 jours de culture à 26°C. La température optimale de développement se situe entre 24 et 29°C.

Avec des rendements variables, le champignon métabolise tous les sucres et consomme toutes les sources azotées qui lui ont été fournies (nitrates, ammoniaque, urée, acides aminés, purines, pyrimidines, amines aromatiques, acide nicotinique).

Milieu de croissance et conditions de culture. — Comme l'hétéropeptide est produit sur tous les milieux essayés, nous avons choisi la pomme de terre nutritive comme milieu de croissance. La culture est réalisée en boîtes de Roux à 26°C et sa durée est de 40 jours.

Méthode d'extraction de l'hétéropeptide. — Le champignon est récolté sur étamine, essoré et broyé dans l'éthanol à 95°, à raison de 5 ml/g, puis entreposé pendant 3 jours à la température du laboratoire. Après ce temps, le mycélium est éliminé par filtration et l'éthanol est évaporé, sous pression réduite. Le résidu est redissous dans un minimum d'eau auquel on ajoute 2 vol d'acétate d'éthyle et l'on agite vigoureusement : lorsque les deux liquides se séparent, à l'interphase apparaît un précipité brun, qu'on recueille par centrifugation. Ce précipité est encore repris trois fois par le mélange eau-acétate d'éthyle, puis il est séché, redissous

dans un minimum de diméthylformamide auquel on ajoute 5 vol d'eau : le peptide précipite sous forme de très fins grumeaux gris brun, très solubles dans la diméthylformamide, peu solubles dans l'éthanol et le méthanol, insolubles dans les autres solvants organiques et dans l'eau. Cet extrait chromatographié dans de nombreux systèmes de solvants, paraît homogène et ne comporte aucun groupement aminé libre, décelable avant hydrolyse.

Toutes les préparations ainsi obtenues libèrent toujours à l'hydrolyse les mêmes quantités d'acide α-aminooctanoïque (15 %) et les fractionnements plus poussés, ne permettent pas d'obtenir des extraits plus riches en cet acide aminé.

Isolement et purification de l'acide α-aminooctanoïque. — L'hétéropeptide sus-cité est hydrolysé, en tube scellé dans H Cl 6 N, pendant 20 h à 110°C. Après chromatographie de l'hydrolysat, les acides aminés suivants sont identifiés : acide aspartique, acide glutamique, alanine, sérine, thréonine, valine, leucine et acide α-aminooctanoïque. La fraction non peptidique n'a pas encore été analysée.

L'acide α-aminooctanoïque est purifié par chromatographie sur papier Whatman n° 3, dans le système de solvants, butanol-acide acétique-eau, 4 : 1 : 5 où il possède un R_f 0,74; l'élution est pratiquée par l'éthanol aqueux à 60 % et la cristallisation réalisée dans le méthanol aqueux à 50 %.

Propriétés physicochimiques. — L'acide α-aminooctanoïque de synthèse et la molécule d'extraction possèdent un spectre infrarouge, après inclusion dans K Br, identique et le même R_f dans tous les systèmes de solvants essayés.

L'analyse au spectrographe de masse a été réalisée sur l'ester méthylique de la molécule d'extraction, synthétisé comme suit : l'acide aminé extrait est estérifié par un excès d'alcool méthylique absolu saturé d'acide chlorhydrique gazeux et l'α-aminooctanoate de méthyle est libéré de son chlorhydrate par traitement subséquent avec l'ammoniaque à 50 %. Le poids moléculaire trouvé est de 173, ce qui ramène le poids moléculaire de l'acide aminé libre à 159.

Alors que l'acide α-aminooctanoïque possède la composition théorique %, C 60,5; N 8,8; H 10,7; O 20,1, la molécule d'extraction répond à l'analyse élémentaire suivante : C 60,03 %; N 9,15; H 10,54; O 20,28, ce qui apporte une preuve supplémentaire de l'unicité des deux substances.

Discussion. — L'acide α-aminooctanoïque n'est présent que dans l'hétéropeptide intramycélien décrit et n'existe pas à l'état libre, ni dans les protéines constitutionnelles du champignon.

La structure, dans laquelle l'acide α-aminooctanoïque est inclus, est présente dans le mycélium de l'*Aspergillus* à tous les stades de la culture

et quel que soit le milieu utilisé; son taux n'est pas influencé par l'adjonction d'acide α-aminooctanoïque au milieu de culture, mais la croissance du champignon se trouve accélérée lorsque cet acide aminé constitue la source d'azote exclusive.

Nous recherchons actuellement si les propriétés fongistatiques de l'hétéropeptide isolé, vis-à-vis de l'*Aspergillus* producteur, suffisent pour expliquer la croissance très lente de ce microorganisme.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(*Service de Biochimie*
de la Station Centrale de Pathologie végétale, *Versailles*
et *Institut de Chimie des Substances naturelles*,
Gif-sur-Yvette, *Seine-et-Oise*.)

PHARMACOLOGIE. — *Action anhydrotique des sels quaternaires dérivés des alcoyl-1 hydroxyalcoyl-2 pyrrolidines.* Note (*) de

MM. **Joseph Sivadjian**, **Maurice Vautrin** et Mme **Hélène Matge-Vautrin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les esters des alcoyl-1 hydroxyalcoyl-2 pyrrolidines possèdent une activité atropinique considérable, bien qu'inférieure à celle du sulfate d'atropine, au point de vue de l'intensité et de la durée. Toutefois, le bromométhylate de phénylcyclohexylglycolate de méthyl-1 pyrrolidyl-2 méthyle (BRL 556) manifeste *in vivo* une activité très prolongée. Administré aux doses de 2,5 à 40 mg/kg, à des rats et à des souris, par voie intrapéritonéale, il arrête la sécrétion sudorale dans les pattes de ces animaux. L'injection sous-cutanée de chlorure d'acétylcholine dans la patte arrière provoque la reprise de la transpiration dans le membre traité, tandis que celle de la patte opposée reste toujours inhibée.

Acred, Atkins et coll. ([1]) ont montré que les esters des alcoyl-1 hydroxyalcoyl-2 pyrrolidines possédaient une activité atropinique considérable, bien qu'inférieure à celle du sulfate d'atropine, au point de vue de l'intensité et de la durée de l'action.

Brown, Hall et Turner ([2]) ont décrit une nouvelle substance anticholinergique de la même série, le bromométhylate du phénylcyclohexylglycolate de méthyl-1 pyrrolidyl-2 méthyle (BRL 556) qui manifeste *in vivo* une activité très prolongée.

Ces auteurs ont étudié en particulier l'action inhibitrice de cette substance sur la secrétion salivaire et sur l'effet hypotenseur de l'acéthylcholine chez le Chat anesthésié, de même que l'action mydriatique sur l'œil chez le Rat et la Souris.

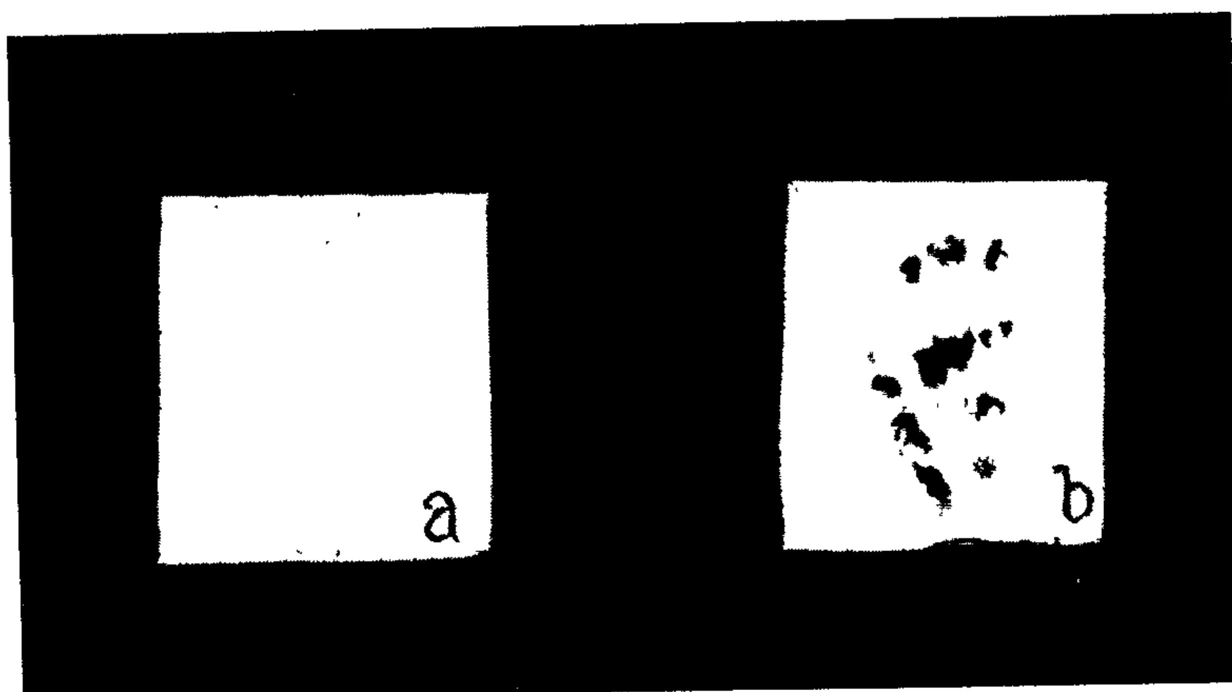
L'arrêt des secrétions glandulaires étant l'un des signes des effets anticholinergiques, nous avons étudié l'action du BRL 556 sur la sécrétion sudorale chez le Rat et la Souris, traités par des doses croissantes de BRL 556, administré en injection intrapéritonéale. Chez la Souris, la transpiration s'arrête rapidement en 30 mn et l'arrêt peut se prolonger pendant 2 h au minimum. La durée varie d'ailleurs proportionnellement à la dose administrée. Nous avons employé les doses suivantes, en milligrammes par kilogramme de poids de corps : 2,5, 5, 10, 20 et 40. La dose mortelle LD_{50} est de 100 mg.

L'activité du BRL chez le Rat est la même que chez la Souris et les doses correspondent également à celles utilisées chez la Souris. De même, la dose mortelle LD_{50} se situe à 100 mg/kg, pour la voie intrapéritonéale. La dose minimale active est de 2,5 mg/kg.

Les rats et les souris ne semblent présenter aucun trouble consécutif à l'injection, sauf aux environs de la dose toxique.

Pour provoquer la reprise de la transpiration par le chlorure d'acétylcholine, après arrêt par le BRL 556, nous avons effectué l'injection du chlorure d'acéthylcholine par voie sous-cutanée dans la patte arrière du

rat. L'arrêt de la transpiration est obtenue par injection intrapéritonéale de BRL 556 à la dose de 5 et de 10 mg/kg. 30 mn après, lorsqu'on constate que l'animal ne transpire plus (*fig.* 1 *a*), on injecte 0,2 ou 0,3 ml d'une



solution de chlorure d'acétylcholine à 1 mg/ml. Les rats pèsent en moyenne de 200 g. Dans les 5 mn qui suivent, la transpiration reprend fortement dans la patte injectée (*fig.* 1 *b*), tandis que celle de la patte opposée reste toujours inhibée.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) P. Acred, E. M. Atkins, J. G. Bainbridge, D. M. Brown, R. M. Quinton et D. Turner, *Brit. J. Pharmacol.*, 12, 1957, p. 447-452.

(2) D. M. Brown, D. E. Hall et D. H. Turner, *Arch. intern. Pharmacodyn.*, 147, 1964, p. 552-563.

(*Laboratoire de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

VIROLOGIE. — *Mise en évidence de la défectivité du virus de Rous par des cultures de pocks* (1). Note (*) de Mme **Alice Goldé**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La culture de pocks (microtumeurs) isolés, produits par inoculation du virus de Rous de Bryan sur la chorio-allantoïde d'œufs de poule embryonnés, permet d'obtenir des lignées de cellules sarcomateuses non productrices de virus. On en conclut que la souche de virus est défective.

Le virus de Bryan transforme *in vitro*, en quelques jours, les cellules d'embryon de poule en cellules sarcomateuses productrices de virions. Cependant, plusieurs auteurs [(2), (3), (4)] ont signalé l'existence de cellules transformées non productrices. L'explication du phénomène a été fournie en 1963 par Hanafusa et coll. (4) qui ont démontré que le virus de Bryan est défectif et ne peut être reproduit sous forme infectieuse que si les cellules sont infectées simultanément par un virus associé (RAV) appartenant au groupe de la lymphomatose aviaire.

De notre côté, nous avons cherché à savoir si le virus de Rous de Bryan que nous utilisons, est également défectif. Ceci est suggéré par la présence, dans cette souche, d'un virus de lymphomatose aviaire que nous avons isolé par la méthode de Rubin et Vogt (5). Cependant, ce pouvait être une contamination accidentelle et seule l'obtention de cellules sarcomateuses non productrices de virus pouvait fournir la preuve de la défectivité.

Pour cela, nous avons utilisé la capacité du virus de Rous de former des microtumeurs, ou pocks, sur la chorio-allantoïde d'œufs de poule embryonnés (6). Il existe une corrélation linéaire entre la concentration de l'inoculum viral et le nombre des pocks, ce qui en fait une méthode de titrage (7). Chaque pock résulte, par conséquent, de l'infection d'une cellule de la chorio-allantoïde par une particule virale ou un groupe de particules non séparables par dilution.

Nous avons donc inoculé, sur la chorio-allantoïde d'œufs embryonnés de poules Leghorn blanches âgés de 11 jours, une suspension de virus semi-purifié ou du milieu de cultures de cellules de Rous, dilués de façon telle que l'on ait de un pock à plusieurs centaines de pocks par membrane. Après une semaine d'incubation, chaque pock était prélevé stérilement et explanté dans un tube à hémolyse contenant 1 ml de milieu nutritif formé de 75 % de « 199 », 20 % de sérum de veau, et 5 % d'extrait d'embryon de veau. Les cultures étaient incubées à 37-38° dans une étuve à atmosphère humide contenant 5 % de CO_2. Les milieux étaient renouvelés tous les deux ou trois jours et titrés périodiquement pendant un mois. Des repiquages des cultures ont été effectués entre la 2e et la 3e semaine dans des boîtes de Petri en matière plastique de 60 mm de diamètre.

On a ainsi obtenu plusieurs centaines de milliers de cellules de Rous, une à deux semaines après explantation du pock.

Nous avons étudié individuellement la production de près de 400 pocks. Les résultats ont été les suivants (tableau) :

Production de virus, en U. P. par pock, en fonction du nombre total des pocks par membrane.

Nombre de pocks par membrane	14.		19.		22.		30.		38.		>100.		300.
Jours après explantation	2.	8.	2.	8.	2.	8.	2.	8.	2.	8.	2.	5.	5.
Production par pock en U. P. (*)	1	40	13	83	0	88	>1000	>1000	>500	>500	tp	tp	tp (**)
	0	0	0	500	0	76	> 500	»	0	750	tp	tp	tp
	0	0	0	60	0	13	320	»	0	625	350	tp	tp
	0	0	0	60	0	5	70	»	0	500	150	tp	tp
	0	0	0	0	0	0	13	150	4	24	7	tp	300
	–	–	–	–	–	–	–	–	0	7	40	225	200
	–	–	–	–	–	–	–	–	0	0	26	–	130
	–	–	–	–	–	–	–	–	0	0	0	270	3
	–	–	–	–	–	–	–	–	0	0	–	–	–
	–	–	–	–	–	–	–	–	0	0	–	–	–

Les pocks ont été produits par dilution d'un virus standard semi-purifié.

(**) tp : tumeur + pocks. Le nombre total des pocks est très supérieur à 1000.

(*) U. P. Unité pock.

1. On trouve des pocks non producteurs de virus sur les membranes ayant un faible nombre de pocks.

2. Parmi les pocks producteurs, on observe une grande variabilité de production d'un pock à l'autre d'une même membrane.

3. Chaque pock producteur produit des virions d'autant plus tôt et en quantités d'autant plus grandes qu'il a été prélevé sur une membrane plus riche en pocks.

L'étude systématique du nombre des pocks non producteurs en fonction du nombre total des pocks de la membrane a montré que le pourcentage des pocks non producteurs par membrane est d'autant plus élevé que le nombre total des pocks de la membrane est plus faible (*fig.*).

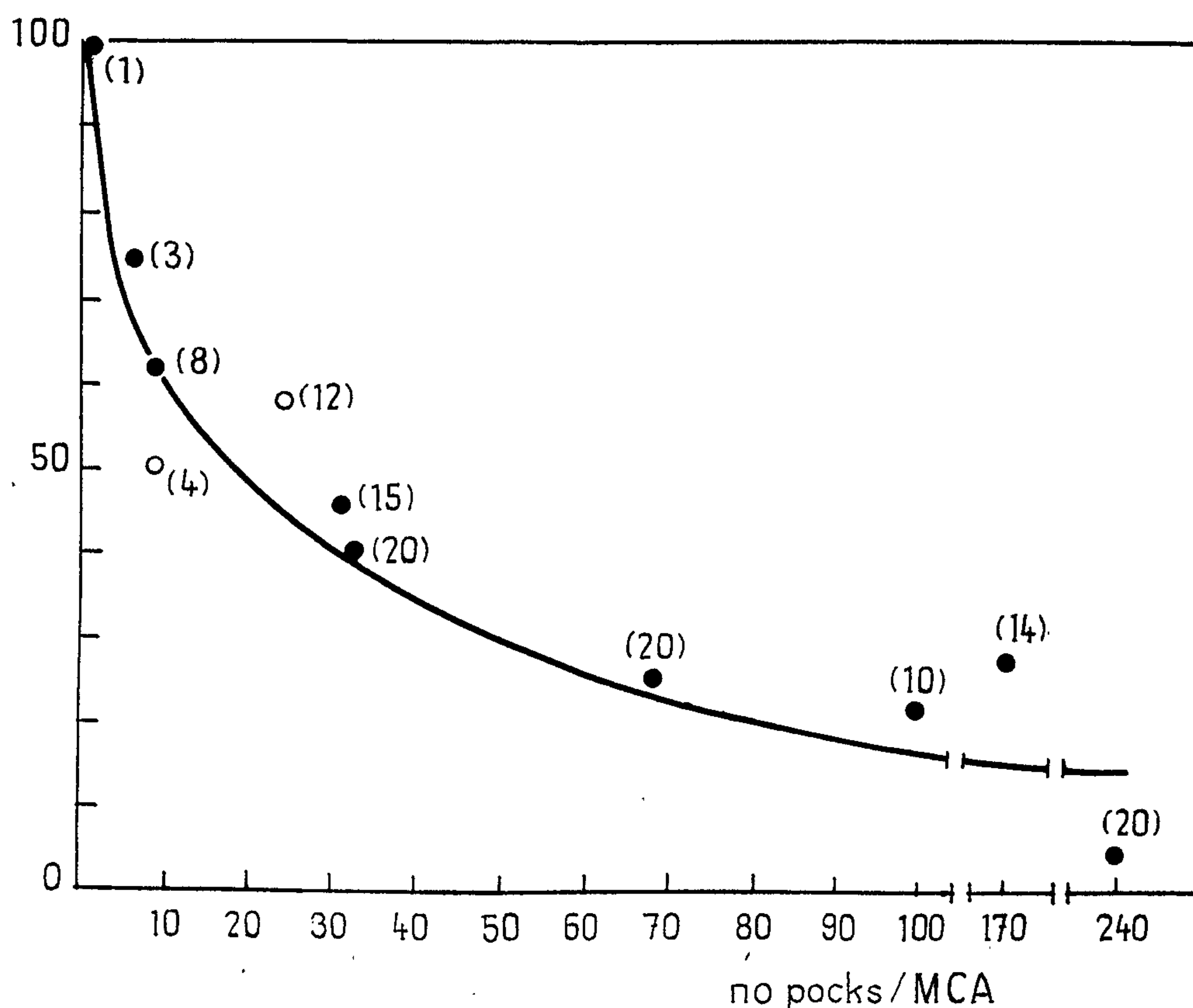
Une certaine proportion (environ 30 %) des cultures non productrices sont devenues productrices de faibles quantités de virions à la faveur d'un repiquage, 15 à 20 jours après explantation du pock. Ceci peut être dû au fait qu'un très petit nombre de cellules du pock étaient infectées, dès la mise en culture, par le RAV (Rous Associated Virus), lequel se serait multiplié *in vitro* ([3]); le repiquage aurait alors favorisé les chances de surinfection des cellules de Rous par les particules de RAV d'où production de virions de Rous.

Afin de vérifier que les cellules non productrices renferment bien le génome du virus de Rous, nous les avons surinfectées avec notre souche de RAV et avec une souche de virus de la myéloblastose aviaire. Dès le

premier jour qui a suivi la surinfection par l'une ou l'autre souche, les cellules non productrices ont libéré du virus de Rous.

Le fait essentiel qui se dégage de ces expériences est que notre virus de Rous est défectif, comme celui de Hanafusa et coll., et que l'information virale est bien transmise d'une génération cellulaire à l'autre. Les pocks

Pourcentage de pocks non producteurs de virus
en fonction du nombre total de pocks par membrane.



Les pocks ont été produits par inoculation
d'un milieu de culture de cellules de Rous productrices de virus.
(*) Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre de pocks testés par membrane.

non producteurs sont initiés par au moins une particule de Rous, tandis que les pocks producteurs proviennent de l'infection mixte d'une cellule de la membrane par au moins une particule de Rous et une ou plusieurs particules de RAV Le nombre variable de ces dernières est sans doute responsable de l'hétérogénéité de production d'un pock à l'autre d'une même membrane.

On étudie actuellement par la même méthode d'autres souches de virus de Rous afin de voir si la défectivité est un phénomène particulier à la

souche de Bryan ou s'il s'agit d'un phénomène plus général en relation avec le pouvoir oncogène. Les résultats préliminaires obtenus avec le virus de la souche de Schmidt-Ruppin suggèrent que la première hypothèse est la plus vraisemblable; ce virus semble, en effet, être non défectif.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) Travail effectué avec la collaboration technique de Mlle J. Crochet et Mme J. Villaudy et avec l'aide de la Sécurité Sociale.

(2) A. M. PRINCE, *Virology*, 11, 1960, p. 400.

(3) H. TEMIN, *Cold Spring Harbor Symposia on Quant. Biol.*, 27, 1962, p. 407.

(4) H. HANAFUSA, H. HANAFUSA et H. RUBIN, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 49, 1963, p. 572.

(5) H. RUBIN et P. VOGT, *Virology*, 17, 1962, p. 194.

(6) E. V. KEOGH, *J. Exp. Path.*, 19, 1938, p. 1.

(7) H. RUBIN, *Virology*, 1, 1955, p. 445.

(*Laboratoire Pasteur, Institut du Radium*
26, rue d'Ulm, Paris.)

VIROLOGIE. — *Histogenèse des leucémies induites par le virus de Rauscher.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Lévy, Michel Boiron,** Mmes **Jacqueline Lasneret** et **Stella Oppenheim**, présentée par M. Léon Binet.

Le virus de Rauscher provoque chez la Souris BALB/c une érythroblastose hépato-splénique précoce suivie d'une leucémie généralisée. L'étude systématique de cette leucémie révèle qu'elle débute toujours dans la moelle osseuse et que sa nature est myéloïde ou érythromyéloïde. Chez la Souris C 57 BL_6 la leucémie myéloïde apparaît le plus souvent seule, sans érythroblastose associée. Dans les deux cas des chloroleucémies s'observent. Chez le Rat, le virus de Rauscher provoque une leucémie lymphoïde à début thymique. Le pouvoir pathogène du virus de Rauscher le rapproche étroitement du virus de Friend.

Le virus de Rauscher provoque chez la Souris BALB/c une érythroblastose hépato-splénique avec lésions hémorragiques, le plus souvent mortelle [1]. Les animaux, peu nombreux, qui survivent à cette érythroblastose sont ultérieurement atteints d'une leucémie dont la nature lymphoïde et le point de départ thymique sont généralement admis [[1], [2]]. Le même type de leucémie, mais sans érythroblastose hépato-splénique préalable, est décrit chez la Souris C 57 BL et le Rat.

Ayant observé dans notre souche de souris BALB/c inoculées avec le virus de Rauscher des leucémies de type myéloïde et des chloroleucémies, et connaissant la grande rareté de l'association d'une atteinte des lignées lymphoïde et érythroblastique au cours des hémopathies malignes, nous avons entrepris une étude systématique des leucémies dues au virus de Rauscher.

Matériel et méthodes. — Le virus de Rauscher, fourni à notre laboratoire par le Docteur F. J. Rauscher en 1962, a été depuis entretenu par passages réguliers sur souris BALB/c. Nous désignons par dose efficace 50 (DE_{50}) la dose de virus qui provoque une splénomégalie d'au moins 180 mg chez 50 % des femelles BALB/c inoculées à 1 mois d'âge et sacrifiées 28 jours plus tard.

230 souris BALB/c ont été réparties en trois lots : *a.* lot 1, 85 souris inoculées à la naissance avec 10^3 DE_{50} de virus et sacrifiées au hasard à intervalles réguliers; *b.* lot 2, 99 souris inoculées à 1 mois d'âge avec 10 DE_{50} de virus et sacrifiées de la même façon; *c.* lot 3, 46 souris inoculées à la naissance avec 10^3 DE_{50} de virus et observées jusqu'à leur mort.

125 souris C 57 BL_6 ont été réparties en deux lots : *a.* lot 1, 98 souris inoculées à la naissance avec 10^3 DE_{50} de virus et sacrifiées au hasard à intervalles réguliers; *b.* lot 2, 27 souris inoculées de la même façon et observées jusqu'à leur mort.

Enfin, 32 rats Wistar CF ont été inoculés à la naissance avec 10^3 DE_{50} de virus et observés jusqu'à leur mort.

Les animaux ont été tués à l'éther et les organes suivants prélevés : moelle osseuse, rate, foie, ganglions, thymus, poumons, cœur, gonades, reins et surrénales. L'étude histologique a été faite après fixation dans le formol salé puis le liquide de Zenker, et coloration par l'hématoxyline safran. L'étude cytologique a été faite sur frottis de sang et de moelle et sur empreintes de divers organes, colorés par le May-Grunwald-Giemsa ainsi que par les colorations des peroxydases, du P. A. S. et du noir Soudan.

Résultats. — 1. *Souris BALB/c*. — Parmi 230 souris, 174 seulement ont pu être complètement examinées. 109 sont mortes spontanément ou par sacrifice au hasard à la période d'érythroblastose hépato-splénique. Nous n'insisterons pas sur la description de cette phase déjà bien connue [(1), (3), (4)], caractérisée par une prolifération de proérythroblastes et de cellules réticulaires dans la rate et le foie. 65 animaux seulement ont survécu assez longtemps pour présenter des signes anatomiques de leucémie, qui étaient isolés dans sept cas et associés dans les 58 autres cas aux lésions d'érythroblastose hépato-splénique. Les leucémies sont plus fréquentes chez les animaux inoculés avec de faibles doses de virus (lot 2 : 36 sur 74) que chez les animaux inoculés à fortes doses (lot 1 : 18 sur 70) en raison de la plus forte mortalité observée dans ce dernier cas à la période hépato-splénique.

Les premiers signes de leucémie ont toujours été observés dans la moelle osseuse, et l'on peut distinguer trois périodes dans la progression des lésions :

a. Blocage de maturation dans la série granulocytaire avec accumulation de cellules leucémiques en nombre modéré (15 à 40 %), mis en évidence par l'étude systématique du myélogramme. Ce type de lésion a été observé chez 23 animaux à partir du 35e jour pour les lots 1 et 3, et du 60e jour pour le lot 2.

b. Prolifération importante de cellules leucémiques dans la moelle (40 à 100 %) sans généralisation à d'autres organes. Ce type de lésion a été observé chez 36 animaux entre le 39e et le 140e jour pour les lots 1 et 3, le 64e et le 151e jour pour le lot 2.

c. Envahissement leucémique médullaire complet et généralisation au reste de l'organisme. Six animaux présentaient ces lésions après le 87e jour dans le lot 1, et le 140e jour dans les deux autres lots.

Le thymus était atteint dans les six cas, mais de façon manifestement secondaire : infiltration partielle de type perivasculaire (trois cas), ou infiltration totale (sans tumeur) d'un organe atrophique.

L'érythroblastose persistait dans le foie et la rate; dans un cas sur six seulement s'y ajoutait une infiltration myéloblastique partielle.

Le type cytologique des cellules leucémiques figure dans le tableau I, dans lequel ont été groupés les cas présentant une infiltration franche de la moelle osseuse et ceux présentant une leucémie généralisée. La nature myéloïde de la leucémie est évidente dans 37 cas (dont 1 chloroleucémie) sur 42.

TABLEAU I.

Type cytologique des cellules leucémiques dans la moelle osseuse.

Nature de la leucémie.		Souris BALB/c. Groupe 1. (*)	(**)	Groupe 2. (*)	(**)	Groupe 3. (*)	(**)	Total.	Souris C 57 BL_6. Groupe 1. (*)	(**)	Groupe 2. (*)	(**)	Total.
Myéloblastique.	Myéloblastes typiques au May-Grunwald-Giemsa...	9	2	11	2	3	1	28	19	7	0	5	31
	Myéloblastes atypiques mais peroxydases (+).......	0	0	0	1	1	0	2	2	0	0	0	2
Myéloblastique et érythroblastique	Érythroblastes matures.....	2	0	3	0	0	0	5	0	0	0	0	0
	Érythroblastes immatures...	0	0	2	0	0	0	2	0	0	1	0	1
Lymphoblastique............................		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Indifférenciée..............................		1	0	2	0	2	0	5	0	2	0	0	2
TOTAL.....................		12	2	18	3	6	1	42	21	9	1	5	36

(*) Animaux présentant plus de 40 % de cellules leucémiques dans la moelle osseuse, mais pas de leucémie généralisée.
(**) Animaux présentant une leucémie généralisée.

2. *Souris* C 57 BL_6. — 112 des 125 souris C 57 BL_6 ont pu être complètement examinées. 53 ne présentaient aucune lésion spécifique, 59 étaient atteintes de leucémies débutantes ou confirmées, à point de départ médullaire. 23 animaux présentaient un nombre modéré de cellules leucémiques dans la moelle (à partir du 60e jour); 22, un envahissement leucémique net de la moelle osseuse sans généralisation (à partir du 80e jour); 14, une leucémie généralisée à la moelle, à la rate et aux ganglions (à partir du 121e jour). Le thymus était respecté 8 fois sur 14 et dans les six cas où il était atteint, il s'agissait d'un processus manifestement secondaire, sur un organe atrophique, avec invasion le plus souvent partielle.

Dans six cas était réalisé un tableau de chloroleucémie très typique. Dans sept cas, des lésions d'érythroblastose hépato-splénique s'associaient à la leucémie. Le type cytologique des cellules leucémiques est donné dans le tableau I; on voit qu'il s'agit de cellules myéloïdes dans la quasi-totalité des cas.

3. *Rats Wistar CF.* — 16 animaux ont pu être complètement examinés. Dans 12 cas existait une leucémie généralisée, de type cytologique lymphoïde et comportant une tumeur thymique. Dans quatre cas, on notait un lymphosarcome thymique isolé, point de départ probable de la leucémie.

DISCUSSION. — Le virus de Rauscher provoque donc une leucémie variable dans sa nature selon le récepteur : lymphoïde à point de départ thymique chez le Rat, myéloïde à point de départ médullaire chez la Souris, au moins dans les conditions de notre élevage. Entre les deux souches de souris étudiées, BALB/c et C 57 BL_6, il semble exister une différence de degré et non de nature dans la réponse, puisque sept fois une érythroblastose hépato-splénique tardive mais analogue à celle des

BALB/c a été observée associée à la leucémie chez les C 57 BL_6. Outre les arguments morphologiques et cytochimiques, la nature myéloïde de la leucémie est solidement établi par l'existence de chloroleucémies, et par le respect habituel du thymus jusqu'à un stade avancé de la maladie.

L'association d'une atteinte des lignées myéloïde et érythroblastique est du reste un phénomène bien connu en pathologie, notamment chez la Poule et dans le syndrome de Di-Guglielmo de l'Homme.

Les raisons de la discordance qui existe entre nos observations et la description initiale de Rauscher ne sont pas éclaircies. Notons que le virus que nous avons utilisé est neutralisé par un immunsérum de lapin préparé dans le laboratoire du Docteur Rauscher aussi bien que dans le nôtre, et qu'il n'est pas neutralisé par des immunsérums préparés contre les virus de Moloney, Friend et Graffi.

Il est à noter que la maladie de Rauscher de la souris BALB/c à sa phase précoce est anatomiquement identique à la maladie de Friend évoluant sur souche BALB/c ou DBA/2. Tardivement la survenue de leucémies myéloïdes et de chloroleucémies est un phénomène commun aux deux maladies. Par ailleurs, les deux virus induisent une leucémie lymphoïde chez le Rat (5). Ces deux virus, quoique distincts par certaines de leurs propriétés antigéniques [(4), (6)], ont un pouvoir pathogène étroitement semblable et semble constituer un groupe particulier parmi les virus leucémiques murins.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) F. J. RAUSCHER, *J. Nat. Cancer. Inst.*, 29, 1962, p. 515-543.
(2) R. SIEGLER et M. A. RICH, *Canc. Res.*, 24, 1964, p. 1406-1417.
(3) J. R. PHILP, W. J. WEAVER, R. FUJIKURA et B. V. SIEGEL, *Fed. Proc.*, 22, 1963, p. 488.
(4) B. V. SIEGEL, W. J. WEAVER et R. D. KOLER, *Nature*, 201, 1964, p. 1042-1043.
(5) A. MIRAND et J. T. GRACE Jr, *Virology*, 17, 1962, p. 364-365.
(6) M. A. FINK et R. A. MALGREN, *J. Nat. Cancer. Inst.*, 31, 1963, p. 1111-1121.

(Laboratoire d'Hématologie expérimentale, Institut de Recherches sur les leucémies, Hôpital Saint-Louis, Paris, 10e.)

IMMUNOLOGIE. — *Mécanisme de la libération des peptides dialysables à partir des γ-globulines.* Note (*) de M. **Richard Bockman**, Mlle **Yvonne Crépin** et Mme **Barbara Robert**, présentée par M. Bernard Halpern.

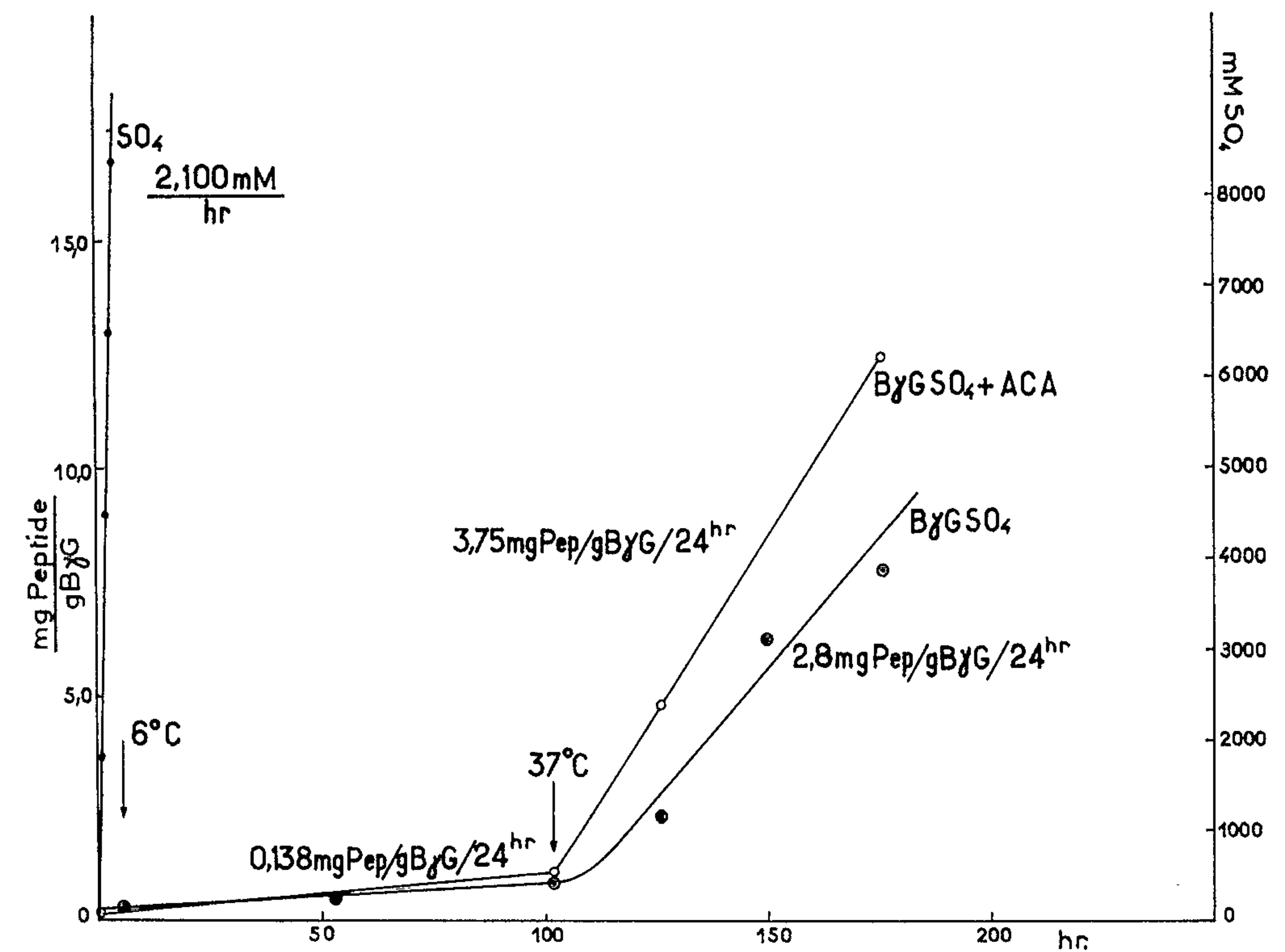
Des peptides et des glycopeptides sont libérés à partir des γ-globulines soumises à une dialyse prolongée (1). Nous avons entrepris l'étude du mécanisme de cette réaction en suivant la cinétique de la dialyse des peptides libérés. Cette libération est beaucoup plus rapide à partir des γ-globulines préparées avec le sulfate de sodium qu'avec la fraction II de Cohn. L'acide ε-aminocaproïque et le *p*-chloromercuribenzoate ainsi que le chauffage préalable de la γ-globuline inhibent fortement la libération des peptides dialysables. On peut obtenir une libération accélérée de peptides dialysables à partir de la fraction II de Cohn (humaine) en la mélangeant avec la γ-globuline bovine préparée par précipitation au sulfate de sodium. Cette accélération est inhibée, voire annulée si l'on chauffe la γ-globuline bovine au préalable à 60°C pendant 45 mn. Ces expériences suggèrent la présence en faible quantité d'une enzyme protéolytique (probablement la plasmine) dans la γ-globuline purifiée par précipitation au sulfate de sodium.

Nous avons montré récemment que l'eau de dialyse de γ-globuline de provenances diverses contient des quantités appréciables de peptides et de glycopeptides (1). Une partie de ces peptides comporte l'un au moins des sites antigéniques de la γ-globuline, car on peut inhiber avec ces peptides dialysables la réaction entre la γ-globuline d'origine et son anticorps spécifique [(1), (2)]. Cette inhibition est spécifique d'espèce. A la suite de cette observation on pouvait se demander quel était le mécanisme de la libération des peptides dialysables ? Les expériences qui seront rapportées ici rendent très probable le mécanisme enzymatique de cette réaction.

La γ-globuline bovine a été préparée par la méthode de Strauss et coll. (3) à partir du sérum de bœuf prélevé aseptiquement. Une préparation de γ-globuline a été obtenue à partir du sang de bœuf prélevé sur l'acide ε-aminocaproïque, 0,1 M, concentration finale. En soumettant à la dialyse une γ-globuline préparée par relargage au sulfate de sodium, on peut suivre [par la méthode de Lowry et coll. (4)] en fonction du temps, l'apparition de peptides dans l'eau de dialyse (*fig.* 1).

On peut noter sur ce graphique que la vitesse de libération des peptides est significative à 6°C et devient très importante à 37°C. Les fractions II de Cohn (humaines et bovines) libèrent des quantités beaucoup plus faibles de peptides (1). Plusieurs explications peuvent être proposées pour rendre compte de ce phénomène. La plus simple est d'admettre la présence d'une enzyme protéolytique dans les préparations de γ-globuline. Les préparations obtenues avec le sulfate de sodium en contiendraient davantage que la fraction II de Cohn. Afin d'éprouver cette hypothèse nous avons effectué la dialyse de la γ-globuline en présence d'inhibiteurs comme

l'acide ε-aminocaproïque et le *p*-chloromercuribenzoate. Le tableau I donne les résultats d'une telle expérience. On peut voir que les deux inhibiteurs diminuent considérablement la quantité de peptides dialysables.



Cinétique de la libération des peptides dialysables à partir de la γ-globuline bovine précipitée au sulfate de sodium à partir du sérum de bœuf, (⊙———⊙); à partir d'un sérum de bœuf obtenu du sang prélevé sur acide ε-aminocaproïque, (O———O); cinétique de la dialyse du sulfate, (•———•).

TABLEAU I.

Inhibition de la libération de peptides dialysables à partir de la γ-globuline dialysée contre une solution de Na_2SO_4 (0,065 M) *à* ph 7,0 *à* 37° C *pour* 20 h.

Inhibiteur.	mg peptide par gramme de γ-globuline.	Inhibition (%).
Sans	28,0	0
Acide ε-aminocaproïque ($5,7.10^{-2}$ M)	1,3	95,3
PCMB ($1,64.10^{-4}$ M)	7,75	62,4

Désirant obtenir des preuves plus directes de la présence d'enzyme protéolytique dans la préparation de la γ-globuline précipitée par le sulfate de sodium, nous avons effectué l'expérience suivante : la fraction II de Cohn (γ-globuline humaine) a été marquée à l'iode radioactif (^{131}I) par la méthode de Campbell ([5]); 1,62 g de la fraction II marquée (activité spécifique : 2 480 c/mn/mg prot.) sont mélangés avec 0,397 g de la

γ-globuline bovine (préparation au sulfate) et dialysés contre un tampon formiate d'ammonium pH 7,8, environ 0,004 M. Des prélèvements sont effectués à des intervalles réguliers et la quantité de peptides dialysables est déterminée par la méthode de Lowry et coll. (4) ainsi que la radioactivité du dialysat. Le tableau II donne les résultats de cette expérience ainsi que ceux des expériences de contrôle effectuées avec la fraction II de Cohn seule, et avec la fraction II de Cohn mélangée avec la γ-globuline bovine chauffée à 60° pendant 45 mn.

TABLEAU II.

Libération de peptides radioactifs à partir de la fraction II de Cohn humaine marquée à ^{131}I en présence de γ-globuline bovine précipitée avec le sulfate du sodium.
Dialyse à 37°, pH 7,8.

Mélange dialysé.	Peptides radioactifs dans le dialysat par gramme de γ-globuline humaine (mg).	
	Après 8 h de dialyse.	Après 20 h de dialyse.
Fraction II-humaine ^{131}I seule	0,5	1,3
Fraction II-humaine ^{131}I avec γ-globuline bovine	1,4	3,2
Fraction II-humaine ^{131}I avec γ-globuline bovine chauffée.	0,43	1,3

Ces résultats montrent que la présence de la γ-globuline bovine augmente considérablement la quantité de peptides radioactifs dialysables. Le chauffage diminue l'activité de la préparation bovine. Ces expériences, ainsi que d'autres relatées ailleurs (6), laissent peu de doute sur la présence d'une enzyme protéolytique dans les préparations de γ-globuline. La préparation au sulfate semble être beaucoup plus riche en enzyme que la fraction II de Cohn. Ces résultats confirment et étendent les observations d'autres auteurs qui ont signalé l'altération de la γ-globuline au cours de sa préservation en solution. Ainsi Grabar a décrit le dédoublement de la ligne d'immunoprécipitation de la γ-globuline vieillie (7) et Skvaril (8) a attribué ce phénomène à une action protéolytique inhibée par l'acide ε-aminocaproïque. Nos expériences apportent des arguments décisifs en faveur de cette hypothèse (9).

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) B. Robert, Y. Denès et Y. Crépin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 734.

(2) B. Robert, R. Bockman et Y. Crépin, *Biochem. J., rés. com.*, séance n° 446 (sous presse).

(3) A. J. L. Strauss, P. S. Kemp Jr, W. E. Vannier et H. C. Goodman, *J. Immunol.*, 93, 1964, p. 24.

(4) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Far et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.

([5]) D. H. Campbell, J. S. Garvey, N. E. Cremer et D. H. Sussdorf, *Methods in Immunology*, W. A. Benjamin, Inc. New York, 1963, p. 90-95.

([6]) B. Robert, R. Bockman et Y. Crépin (en préparation).

([7]) P. Grabar, *Adv. Prot. Chem.*, 13, 1958, p. 17.

([8]) F. Skvaril, *Nature*, 185, 1960, p. 475.

([9]) La Croix-Rouge Américaine nous a donné la Fraction II de Cohn humaine et les Laboratoires Robert et Carrière un échantillon d'acide ε-aminocaproïque.

(Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale, et de l'Association Claude-Bernard, 96, rue Didot, Paris, 14e.)

IMMUNOLOGIE. — *Acides aminés N-terminaux de la macro-immunoglobuline* (IgM). Note (*) de MM. **Jacques Josselin**, **Jacques Gombert** et **René Masseyeff**, présentée par M. Bernard Halpern.

La recherche des acides aminés N-terminaux de la macro-immunoglobuline (IgM) réalisée par la chromatographie en couche mince de leurs dérivés dinitrophénylés, permet de caractériser les acides aspartique et glutamique.

Si les acides aminés N-terminaux de la macroglobuline pathologique de Waldenström ont été déterminés par Putnam ([1]) sur une série de cinq cas, en revanche, la littérature ne donne aucune indication sur ceux de la macro-immunoglobuline ou IgM ([2]), homologue physiologique de cette macroglobuline de Waldenström. Une des causes de l'absence de travaux sur ce sujet est sans doute que la détermination des acides aminés N-terminaux par les techniques classiques exige des quantités relativement importantes de protéine, de l'ordre de 100 mg, alors que le sérum normal ne contient que de faibles quantités de IgM, de l'ordre de 1 mg/ml, dont la préparation présentait quelque difficulté jusqu'à ces dernières années.

En utilisant comme source de IgM les sérums de malades atteints de trypanosomiase africaine, particulièrement riches en cette protéine ([3]) dont les caractéristiques électrophorétiques et immunologiques sont identiques à celles de l'IgM normale, nous avons pu préparer aisément des quantités de l'ordre de 30 mg, en partant de 10 ml de sérum.

D'autre part, diverses améliorations de la classique technique de Sanger ([4]) et en particulier l'utilisation de la chromatographie en couche mince au lieu de la chromatographie sur colonne ou sur papier, permettent de travailler sur des quantités de 10 mg de protéine et à la limite de 5 mg, ce qui a permis d'étudier également l'IgM du sérum normal.

Nous avons isolé l'IgM par une méthode ([5]) dont les étapes sont les suivantes : précipitation de la β-lipoprotéine par le sulfate de dextrane ([6]), précipitation des eu-globulines par dilution dans une solution d'acide borique ([7]), filtration sur gel de dextrane (Sephadex G 200). La pureté des préparations a été vérifiée par électrophorèse sur acétate de cellulose, en gel d'amidon et par analyse immuno-électrophorétique.

La protéine a été soumise à l'action du 2.4-dinitrofluorobenzène en milieu éthanol-bicarbonate selon la technique décrite par Biserte et coll. ([8]). Après hydrolyse chlorhydrique, les dinitrophénylaminoacides terminaux ont été d'abord identifiés par chromatographie bidimensionnelle sur couche mince de gel de silice, selon Brenner et coll. ([9]).

On les retrouve dans l'extrait éthéré, car il s'agit des dérivés dinitrophénylés des acides aminés dicarboxyliques. La technique chromatographique précédente les sépare cependant assez mal. Aussi, nous inspirant

du procédé de Munier et Sarrazin ([10]) nous avons préparé un gel de silice imprégné d'un sel d'acide faible (gel de silice : 25 g, solution 0,2 M d'acétate de sodium : 50 ml). Le chromatogramme est développé par une phase mobile renfermant l'acide correspondant au sel inclus dans le gel (*n*-butanol/acide acétique/eau; 100 : 6 : 24). La séparation est alors excellente (acide DNP-aspartique, R_f 0,25; acide DNP-glutamique, R_f 0,35).

Cette méthode nous a permis de caractériser les acides aspartique et glutamique, en quantités approximativement égales, comme acides aminés terminaux de l'IgM de quatre sujets atteints de maladie du sommeil et de deux sujets normaux.

Ce résultat est en accord avec les données récentes sur la structure des immunoglobulines ([11]) : on sait en effet, que les trois classes d'immunoglobulines diffèrent essentiellement par leurs chaînes lourdes où l'on n'a pu déceler d'acide aminé N-terminal. En revanche, les chaînes légères porteuses d'un résidu N-terminal sont identiques pour toutes les immunoglobulines. Il est donc normal de trouver pour l'IgM les mêmes acides aminés terminaux que pour l'IgG, les acides aspartique et glutamique. Il faut en revanche souligner que les macroglobulines pathologiques de la maladie de Waldenström ont donné à cet égard des résultats fort différents puisque Putnam ([1]) a identifié dans trois cas de l'acide aspartique seulement et que dans deux autres cas, il n'a pu mettre en évidence aucun résidu N-terminal.

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) F. W. PUTNAM, in *The Plasma Proteins*, II, 518 pages, Academic Press, 1960, p. 345.

([2]) Un comité d'experts de l'Organisation Mondiale de la Santé a récemment proposé que les symboles suivants remplacent les notations précédemment utilisées. *Ancien usage* : γ1M, β2M, 19Sγ, γ-macroglobuline; γ, 7Sγ, 6, 6Sγ, γ2, γss. *Notation proposée* : IgM ou γM; IgG ou γG. (*Bull. Org. mond. Santé*, 30, 1964, p. 447.)

([3]) P. MATTERN, R. MASSEYEFF, R. MICHEL et P. PERETTI, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 382.

([4]) F. SANGER, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 507.

([5]) R. MASSEYEFF, J. GOMBERT et J. JOSSELIN, *Imunochemistry* (à paraître).

([6]) M. BURSTEIN et J. SAMAILLE, *Ann. Biol. clin.*, 17, 1959, p. 23.

([7]) R. MASSEYEFF, J. GOMBERT, J. JOSSELIN et I. SECK, *Ann. Biol. clin.*, 22, 1964, p. 507.

([8]) G. BISERTE, J. W. HOLLEMAN, J. HOLLEMAN-DEHOVE et P. SAUTIÈRE, *J. Chromatog.*, 2, 1959, p. 225.

([9]) M. BRENNER, A. NIEDERWIESER et G. PATAKI, *Experientia*, 27, 1961, p. 145.

([10]) R. L. MUNIER et G. SARRAZIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3532.

([11]) S. COHEN, *Biochem. J.*, 89, 1963, p. 334.

(*Laboratoire de Biochimie médicale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, Dakar, Sénégal.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 MARS 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

En réponse au vœu que lui avait adressé l'Académie, M. le **PRÉSIDENT DE LA RÉPUBLIQUE** par lettre en date du 23 mars 1965, écrit :

MESSIEURS LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

Le vœu unanime récemment exprimé par votre Compagnie en ce qui concerne l'usage de la langue française dans les réunions internationales a mon assentiment le plus entier.

Il est, en effet, déplorable que la langue française, si remarquablement adaptée par sa clarté et sa précision à l'expression de la pensée scientifique, soit trop souvent trahie par ceux-là mêmes auxquels il incombe d'en maintenir ou d'en imposer l'usage.

Tout en faisant en sorte que les instructions nécessaires soient renouvelées et précisées par le Gouvernement, je tiens à vous dire combien j'apprécie la certitude que vous voulez bien me donner quant à l'action des membres de l'Académie des Sciences dans ce domaine essentiel. Il est, en effet, d'intérêt national que savants et techniciens s'inspirent dans l'emploi de notre langue du respect que la science française se doit à elle-même.

Veuillez agréer, Messieurs les Secrétaires perpétuels, les assurances de ma haute considération.

Par lettre en date du 26 mars, M. **GEORGES POMPIDOU**, **PREMIER MINISTRE**, à qui le vœu avait été communiqué, écrit notamment :

« Je suis prêt, pour ma part, compte tenu de la réponse qui vous sera faite par Monsieur le Président de la République, à appuyer telle ou telle mesure concrète qui pourra paraître opportune, en fonction de vos suggestions. »

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats au poste de physicien titulaire créé au Budget de 1965 à l'Institut de Physique du Globe de Paris.

(Renvoi à la Section d'Astronomie.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les ouvrages suivants sont offerts en hommage :

— par M. **Jules Rouch** : *La découverte de la terre Charcot (Antarctique)*, extrait de la *Revue Hydrographique Internationale;*

— par M. **Charles Gernez-Rieux** : *Pasteur, Doyen de la Faculté des Sciences de Lille.*

M. le **Secrétaire Perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° *Annales de parasitologie humaine et comparée : Trentenaire de la Station expérimentale de Parasitologie de l'Université de Paris.*

2° *L'autopsie de Guillaume Homberg* (1652-1715), par Pierre Huard.

3° Université de Paris : *Chaire et Institut de pharmacologie de la Faculté de Médecine.*

5° Commissariat à l'énergie atomique. Rapports C. E. A. : n° R 2373 : *Contribution à l'étude et à l'utilisation des chambres d'ionisation pour le contrôle des réacteurs nucléaires*, par Jean Duchêne; n° R 2511 : *Utilisation de faisceaux de deutons polarisés et détermination des paramètres du modèle optique*, par Jacques Raynal.

6° *Sur la définition de limite dans les espaces abstraits*, par Pascal Dupont. (Complément d'une Note parue dans les *Comptes rendus*) (¹).

7° Institut suisse de Météorologie : *Le risque d'enneigement dans les étables ouvertes*, par B. Primault.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur M. Charles Poisson, *Correspondant pour la section de Géographie et Navigation,* par M. **Charles Maurain** (*).

Charles Poisson, né le 7 octobre 1882, fut d'abord marin. Élève à l'École Navale, 1900-1902, il servit quelques temps dans la Marine, qu'il quitta en 1910 pour entrer à la Société de Jésus.

Bientôt la guerre de 1914 le rappela aux armées; il prit part, comme Lieutenant au Ier Régiment de fusilliers marins, aux batailles de l'Yser, et fut dès le 8 décembre 1914 cité à l'ordre de l'Armée et décoré de la

(¹) t. 259, 1964, p. 3922-3924, séance du 30 novembre 1964.

(*) Séance du 22 mars 1965.

Légion d'Honneur; en 1917, engagé dans la bataille des Flandres, il fut de nouveau brillamment cité à l'ordre du Corps d'Armée. Il avait reçu la médaille Belge de l'Yser.

Nommé en 1923 Directeur de l'Observatoire de Tananarive, à la mort du Père Colin, fondateur de cet observatoire, il a dès lors consacré sa vie à Madagascar.

Les observations astronomiques faites à l'Observatoire de Tananarive sont particulièrement intéressantes, cet observatoire étant, jusqu'à présent, le seul observatoire français situé dans l'hémisphère Sud. Mais le Père Poisson a étendu ses travaux à la Géophysique et à la Météorologie. Il a, grâce à une subvention de l'Académie sur les Fonds de la Journée Pasteur des Laboratoires, créé une station séismologique et développé la station magnétique. Ses longues observations séismiques et magnétiques sont d'autant plus précieuses que de telles stations sont rares dans cette partie du Globe.

Les travaux du Père Poisson sur les tempêtes tropicales et les cyclones de l'Océan Indien font autorité.

Sur tous ces sujets, il a publié, d'une part des Notes, d'autre part des travaux d'ensemble, parmi lesquels deux beaux volumes dans la Collection de Monographies dirigée par Grandidier, l'un sur la Météorologie de Madagascar, l'autre sur le Magnétisme terrestre.

Le Père Poisson était Membre de l'Académie des Sciences d'Outre-Mer et de l'Académie Malgache; notre Académie lui a décerné en 1934 le prix Victor Raulin et l'a élu le 11 février 1935 Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation, sur un rapport du Général Perrier.

Le Père Poisson a été un de ces savants éminents qui se sont attachés à la Grande Ile, y ont passé de longues années, quelques-uns, comme le Père Poisson, leur vie presque entière, et qui, tout en enrichissant les connaissances scientifiques relatives à une large région du Globe, ont puissamment contribué à établir de cordiales et fructueuses relations entre la République Malgache et la France.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 30 m.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

LOGIQUE. — *Systèmes formels et catégories.*

Note (*) de M. **William S. Hatcher**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On montre comment une certaine notion d'équivalence entre systèmes formels logiques, due à l'auteur et déjà communiquée dans une Note précédente, est liée à la notion d'équivalence entre deux catégories. Ainsi, il est nécessaire de trouver une expression catégorique pour la notion de système formel.

Dans (²) nous avons défini un *système formel logique* F comme un couple d'ensembles $\langle S, R \rangle$, où $R \subset \bigcup_{n=1}^{\infty} S^n$, S^n étant l'ensemble des n-tuples des éléments de S. L'interprétation intuitive de ce schéma est que S représente un ensemble d'expressions ou d'énoncés et R un ensemble de règles primitives d'inférence (cependant, nous ne serons pas soucieux ici des questions de la récursivité éventuelle de ces divers ensembles).

Revoyons brièvement la notion d'équivalence des systèmes formels communiquée dans (¹) et développée d'une façon plus complète dans (²) et (³). Étant donné $X \subset S$, nous disons que $y \in S$ est *inféré* de X s'il existe une suite finie $\langle x_1, x_2, \ldots, x_{n-1} \rangle$ d'éléments de X telle que $\langle x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}, y \rangle \in R$. Ensuite nous associons à chaque $X \subset S$ son *ensemble de conséquences ou fermeture logique* K(X) qui est le plus petit sous-ensemble de S qui contient X et qui est fermé par rapport à l'opération d'inférence.

Il est facile de voir que $K : \mathfrak{P}(S) \to \mathfrak{P}(S)$ est une fermeture de Moore sur S et que cette relation de fermeture recèle la structure déductive du système F [*voir* (²)]. Rappelons qu'une fermeture de Moore est croissante, $X \subset K(X)$; idempotente, $K(K(X)) = K(X)$; et isotone, $X \subset Y \Rightarrow K(X) \subset K(Y)$. De plus, nous supposerons que $K(\emptyset) = T$, l'ensemble des théorèmes, n'est jamais vide. La relation K étant ainsi rattachée à F d'une manière univoque, nous appelons $\langle S, K \rangle$ *l'espace de Moore associé à* F.

L'espace de Moore associé à un système formel jouit de la propriété supplémentaire que, $\forall X \subset S$, $K(X) = \bigcup_{Y \in \mathcal{F}} K(Y)$, où $\mathcal{F}$ est la famille de toutes les parties finies de X. Réciproquement, si un espace de Moore $\langle S, K \rangle$ comporte cette propriété, alors il existe un ensemble R de relations de degré fini quelconque tel que $\langle S, K \rangle$ est l'espace de Moore associé à $\langle S, R \rangle$.

Il est naturel de définir, comme nous l'avons fait dans [(¹), (²) et (³)] *l'isomorphisme* de deux systèmes F et F′ comme l'isomorphisme des espaces de Moore respectivement associé à F et à F′. Mais, pour des raisons expliquées dans (²), nous avons défini *l'équivalence* de F et F′ autrement.

Nous considérons d'abord la relation d'équivalence sur S définie par : $x\underline{e}y \Rightarrow K(\{x\}) = K(\{y\})$, où x, $y \in S$. Nous formons l'espace de Moore quotient $F^* = \langle S/\underline{e}, K^* \rangle$ que nous appelons le *quasi-système* de F. Enfin, nous définissons l'équivalence de F et F′ comme l'isomorphisme des quasi-systèmes F^* et F'^*.

Il convient ici de noter que la relation *e* induit sur $\mathfrak{T}(S)$ une relation $\underline{E}$ définie par : $X\underline{E}Y \Rightarrow \forall x \in X, \exists y \in Y$ tel que $x\underline{e}y$, et réciproquement. Alors, nous avons :

Théorème 1. — F *et* F′ *sont équivalents si et seulement s'il existe une application* $f : S \to S'$ *telle que* : 1° $\forall Y' \subset S', \exists X \subset S$ *tel que* $f(X)\underline{E}Y'$; 2° $\forall X \subset S, f(K_F(X)) = K_{F'}(f(X))$.

Notons que l'*équivalence de fermeture*, définie sur $(\mathfrak{T}S)$ par $X \equiv Y \Rightarrow K(X) = K(Y)$, n'est pas la même que $\underline{E}$. En effet, nous avons $X\underline{E}Y \Rightarrow X \equiv Y$, mais pas réciproquement (pour un exemple du cas contraire, soit $X = \{p, \sim p\}$ et $Y = \{p \wedge \sim p\}$ dans le calcul des propositions classique, p étant une variable propositionnelle).

Pour « catégoriser » la notion de système formel, nous définissons sur $\mathfrak{T}(S)$ une relation de déductibilité « $\vdash$ » : $X \vdash Y \Rightarrow Y \subset K(X)$. Cette relation est réflexive et transitive, et elle constitue ainsi un préordre sur $\mathfrak{T}(S)$. Alors, nous associons au système F une petite catégorie **A** de la façon évidente : la classe des objets de **A** est la classe $\mathfrak{T}(S)$. Pour tout couple d'objets X et Y, Hom(X, Y) est le couple $\langle X, Y \rangle$ si $X \vdash Y$ et sinon, alors $\mathrm{Hom}(X, Y) = \emptyset$. La composition des morphismes se définit par la transitivité de $\vdash$, et la réflexivité assure l'existence des morphismes neutres. Plus loin, nous considérons une caractérisation catégorique de cette structure, mais il est seulement nécessaire ici de constater que nous avons, en effet, à faire avec une catégorie.

Théorème 2. — *Deux systèmes formels* F *et* F′ *sont isomorphes si et seulement si* **A** *et* **A′** *sont isomorphes.*

Démonstration. — Deux catégories **A** et **A′** sont isomorphes s'il existe des foncteurs $f : \mathbf{A} \to \mathbf{A}'$ et $g : \mathbf{A}' \to \mathbf{A}$ tels que fg et gf sont des foncteurs identiques [*voir* (1)]. Donc, si **A** et **A′** sont isomorphes, f est une bijection de $\mathfrak{T}(S)$ sur $\mathfrak{T}(S')$ et $g = f^{-1}$. Pour X, $Y \in \mathfrak{T}(S)$, $f(\langle X, Y \rangle) = \langle f(X), f(Y) \rangle$. Donc, $Y \subset K_F(X) \Rightarrow f(Y) \subset K_{F'}(f(X))$. Le résultat inverse tient pour f^{-1} et nous avons l'isomorphisme de F et F′.

Réciproquement, si F et F′ sont isomorphes et si $f : S \to S'$ est la bijection en question, alors f et f^{-1} sont les foncteurs cherchés, où nous désignons aussi par « f » et « f^{-1} » les fonctions induites de $\mathfrak{T}(S)$ à $\mathfrak{T}(S')$ et de $\mathfrak{T}(S')$ à $\mathfrak{T}(S)$ respectivement.

Deux catégories **A** et **A′** sont équivalentes [*voir* (1)] s'il existe des foncteurs $f : \mathbf{A} \to \mathbf{A}'$ et $g : \mathbf{A}' \to \mathbf{A}$ tels que fg et gf sont naturellement équivalents aux foncteurs identiques. Nous verrons alors que l'équivalence de deux systèmes formels F et F′ est plus forte que l'équivalence de leurs catégories associées **A** et **A′**.

Théorème 3. — *Si deux systèmes formels* F *et* F′ *sont équivalents, alors* **A** *et* **A**′ *sont équivalentes, mais pas réciproquement.*

Démonstration. — Si F et F′ sont équivalents, alors soit $f : S \to S'$ la fonction dont l'existence est garantie par le théorème 1. Par l'abus de langage habituel nous noterons aussi par « f » la fonction induite de $\mathfrak{T}(S)$ à $\mathfrak{T}(S')$. Il est clair que f, ainsi considérée, est un foncteur de **A** à **A**′. A partir de f nous construisons $g : S' \to S$. Pour chaque $y' \in f(S)$, nous choisissons un élément z de $f^{-1}(y')$ et posons $g(y') = z$. Ensuite, pour tout $x' \in S'$, $x' \notin f(S)$, nous considérons la classe X′ de tous les w' tel que $w' \underline{e} x'$. Par le théorème 1, $f(S) \cap X' \neq \emptyset$. Alors nous choisissons un $y' \in f(S) \cap X'$ et posons $g(w') = g(y')$ pour tout $w' \in X'$, $w' \notin f(S)$. La construction de g se justifie par l'axiome du choix.

Il est facile de contrôler que $g : \mathfrak{T}(S') \to \mathfrak{T}(S)$ est un foncteur de **A**′ à **A**. Ainsi, gf est un foncteur de **A** à **A**. De plus, $\forall X \subset S$, $gf(X) \underline{E} X$, ce qui donne $gf(X) \equiv X$. Ainsi, à chaque objet X de **A** correspond par gf un objet qui lui est isomorphe dans **A**, et cela nous donnera une équivalence naturelle avec le foncteur identique. De même, $fg(X') \underline{E} X'$ pour tout objet X′ de **A**′, et fg est aussi naturellement équivalent à l'identité.

Il est relativement facile de construire des exemples pour montrer que la réciproque ne tient pas.

Étant donné un système formel F, nous associons au quasi-système F* une catégorie **Â** de la manière évidente, faisant la construction analogue à celle qui a été faite pour associer **A** à F.

Théorème 4. — *Soit* F *et* F′ *deux systèmes formels et* F* *et* F′* *les quasi-systèmes associés. Alors,* F *et* F′ *sont équivalents si et seulement si* **Â** *et* **Â**′ *sont isomorphes.*

Dans le but de caractériser la catégorie associée d'un système formel, nous aboutissons au théorème 5 en posant la série de définitions qui suit.

Définition 1. — Une *catégorie réticulée* **B** est une petite catégorie telle que : 1° pour tous les objets A et B de **B**, $\text{Hom}(A, B) \cup \text{Hom}(B, A)$ contient au plus un élément; 2° pour tous les objets A et B de **B**, la somme catégorique $A + B$ et le produit catégorique $A \times B$ existent.

1° ci-dessus fait de la catégorie **B** un ordre partiel et 2° exige que l'ordre en question constitue un treillis. Si le treillis ainsi déterminé est booléen, nous parlerons d'une *catégorie booléene.* D'une manière générale, nous appliquerons à de telles catégories toute la terminologie algébrique usuelle sans qu'il y ait un risque de confusion.

Définition 2. — Un *système formel catégorique* est une petite catégorie **C** qui est complète à gauche et telle que $\mathbf{C}^{op}$, la catégorie duale de **C**, contient une sous-catégorie complète, squelettique, et booléene **B** qui est atomique et telle que : 1° les objets de **B** sont les mêmes que les objets de $\mathbf{C}^{op}$ [**B** est donc représentative et « replete » au sens de Freyd ([4])]; 2° le foncteur d'inclusion de **B** à $\mathbf{C}^{op}$ préserve les sommes quelconques (qui sont définies dans $\mathbf{C}^{op}$ par dualité puisque **C** est complète à gauche). De plus, nous

exigeons qu'il y ait un objet terminal V de **C** qui est distinct de l'objet O de **B**.

Intuitivement, les objets de **C** sont les parties d'un ensemble donné S. Une petite catégorie qui est complète à gauche constitue un préordre [*voir* (4)] qui est intuitivement la relation de déducibilité définie sur $\mathcal{T}(S)$. La sous-catégorie **B** est justement la relation d'inclusion entre les parties dont la duale $\mathbf{B}^{op}$ est une sous-catégorie de **C**. La propriété 2° est nécessaire pour récupérer toutes les propriétés de la fermeture (à définir). En effet, nous pouvons penser que le produit d'une famille d'objets de **C** *est* sont produit défini dans $\mathbf{B}^{op}$. Une algèbre de Boole qui est complète et atomique est isomorphe à une algèbre de parties d'un ensemble [*voir* (5), la distributivité infinie qui y est exigée est démontrable des autres propriétés]. L'objet V de **C** représente l'ensemble des théorèmes qu'on exige d'être non-vide (bien que, dans **C**, V soit évidemment isomorphe à O en tant qu'objet de **C**).

Définition 3. — Soit **B** une catégorie booléenne atomique. Nous dirons qu'un objet A de **B** est *fini* si A est la somme d'un nombre fini d'objets qui sont des atomes de **B**.

Définition 4. — Étant donné un système formel catégorique **C**, un objet A de **C** est appelé *fini* si A est fini dans **B**, en tant qu'objet de **B**.

Définition 5. — Étant donné un système formel catégorique **C**, nous appellerons *fermeture* sur **C** le foncteur $K : \mathbf{C} \to \mathbf{C}$ tel que : 1° K associe à chaque objet A de **C** le produit de tous les objets Y de **C** tels que $\mathrm{Hom}(A, Y) \neq \emptyset$; 2° K associe à chaque morphisme $A \xrightarrow{x} B$ le morphisme unique $K(A) \xrightarrow{w} K(B)$ défini par $w = zxy$, où $K(A) \xrightarrow{y} A$ est la projection de K(A) sur A et $B \xrightarrow{z} K(B)$ existe par 1° ci-dessus et la propriété caractéristique des produits.

En effet, tout objet A de **C** est isomorphe à K(A) dans **C**, et l'image du foncteur K est une sous-catégorie représentative squelettique de **C** qui lui est équivalente.

Théorème 5. — *Pour qu'une catégorie* **C** *soit la catégorie associée d'un système formel* F, *il faut et il suffit que* **C** *soit un système formel catégorique tel que, pour chaque objet* A *de* **C**, $K(A) = \prod_{Y \in \mathcal{F}} K(Y)$, *où* $\mathcal{F}$ *est la famille de tous les objets finis* Y *de* **C** *tels que* $A \times Y = A$.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) W. S. Hatcher, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 563.

(2) W. S. Hatcher, *Theory and applications of a syntactical notion of the equivalence of formal logical systems*, L. A. Monnier, Neuchâtel, 1964.

(3) W. S. Hatcher, *L'enseignement mathématique*, 10, fasc. 3-4, 1964, p. 314-315.

(4) P. J. Freyd, *Abelian Categories*, Harper and Row, New York, 1964.

(5) P. C. Rosenbloom, *The elements of mathematical logic*, Dover Publications, New York, 1950.

(*Université de Neuchâtel,*
153, rue des Parcs, Neuchâtel, Suisse.)

ALGÈBRE. — *Quasi-finitude et finitude dans la catégorie des anneaux quotients d'anneaux de séries formelles algébriques.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Lafon**, présentée par M. René Garnier.

On démontre un résultat annoncé dans une Note précédente (1).

1. Rappels. — Soit A un anneau local d'idéal maximal $\mathfrak{m}$ et de corps résiduel k. Un A-module M est dit *quasi-fini* si le k-espace vectoriel $M/\mathfrak{m}M$ est de dimension finie.

Une A-algèbre est *quasi-finie* si le A-module sous-jacent l'est.

Si l'anneau B est local d'idéal maximal $\mathfrak{n}$ et si l'homomorphisme de structure est local, il définit par passage aux quotients un homomorphisme $\overline{\theta}$ de k dans $B/\mathfrak{n}$.

Nous renvoyons, par exemple, à (2) pour les résultats suivants : si l'idéal $\mathfrak{n}$ est de type fini, les assertions suivantes sont équivalentes :

(1) θ est quasi-fini;

(2) $\mathfrak{m}B$ est un idéal de définition de B et $B/\mathfrak{n}$ est une extension finie de k.

On note $k[[X_1, \ldots, X_n]]_a$ l'anneau des séries formelles algébriques comme dans (2). Nous conjecturons que, dans la catégorie des anneaux quotients d'anneaux de séries formelles algébriques sur le corps k, la quasi-finitude implique la finitude. Un procédé de réduction facile (2) montre qu'on peut se limiter au cas où $A = k[[X_1, \ldots, X_n]]_a$ et $B = k[[Y_1, \ldots, Y_m]]_a$ avec évidemment $m \leqq n$.

Nous nous limiterons ici aux cas $m = n = 1$ qui entraînera d'ailleurs le cas $m = 1$ et n quelconque. Compte tenu de ce qu'il y a équivalence pour un homomorphisme local θ de $k[[X]]_a$ dans $k[[Y]]_a$ entre les assertions :

θ est quasi-fini;

θ est non nul,

on veut montrer

Théorème. — *L'homomorphisme θ de $k[[X]]_a$ dans $k[[Y]]_a$ défini par $\theta(X) = Y^n g(Y)$, avec $g(0) \neq 0$ est fini, i. e. munit $k[[Y]]_a$ d'une structure de $k[[X]]_a$-module de type fini.*

2. Commençons par donner une démonstration valable en caractéristique 0 ou en caractéristique p à condition que p ne divise pas n.

On peut alors supposer que le corps k contient une racine $n^{\text{ième}}$ de $g(0)$, car sinon on adjoindrait cette racine à k. Il existe une série formelle $h(Y)$ évidemment algébrique telle que $g(Y) = (h(Y))^n$. On peut ainsi écrire $\theta(X) = (Yh(Y))^n$. Posons $Yh(Y) = T$. Il résulte du théorème des fonctions implicites formel l'existence d'une série réciproque $Y = s(T)$, avec $s(0) = 0$, $s'(0) \neq 0$. Substituant à Y la série $s(T)$ dans une équation de dépendance algébrique pour $Yh(Y)$ sur $k[Y]$, on obtient une équation de dépendance algébrique pour $s(T)$ sur $k[T]$. L'application $g(Y) \rightsquigarrow g(s(T))$

est donc un isomorphisme de k-algèbres de $k[[Y]]_a$ sur $k[[T]]_a$. On définit un homomorphisme *fini* θ^* de $k[[X]]_a$ dans $k[[T]]_a$ par transport de structure. Il en résulte que θ est fini.

3. Démonstration dans le cas général. — 1° *On suppose* $\partial g(Y)/\partial Y \neq 0$.

La démonstration repose sur le lemme

Lemme. — *Si la série formelle* $g(Y)$ *est telle que* $g(0) \neq 0$ *et* $\partial g(Y)/\partial Y \neq 0$, *la série formelle* $Y^n g(Y) - U$ *en les deux indéterminées* U *et* Y *a un polynome de Weierstrass irréductible et séparable.*

L'irréductibilité résulte de celle de la série. Une égalité

$$Y^n g(Y) - U = P(U, Y)\, Q(U, Y)$$

implique $-U = P(U, 0)\, Q(U, 0)$, donc l'inversibilité d'une des séries $P(U, 0)$ et $Q(U, 0)$, donc celle d'une des séries $P(U, Y)$ et $Q(U, Y)$.

En ce qui concerne la séparabilité, le seul cas à considérer est celui où la caractéristique p est non nulle et où $n = p^q m$, avec $q \geq 1$ et $(p, m) = 1$.

Écrivons alors $g(Y)$ sous la forme

$$g_0(Y^p) + g_1(Y^p)\, Y + \ldots + g_{p-1}(Y^p)\, Y^{p-1}.$$

L'hypothèse faite sur $\partial g(Y)/\partial Y$ se traduit par le fait que l'une au moins des séries $g_i(Y^p)$, avec $i \geq 1$ est non nulle. Soit r le plus grand entier possédant cette propriété. Supposons que le polynome de Weierstrass de $Y^n g(Y) - U$ ne soit pas séparable et donc de la forme $P(U, Y^p)$. Dérivons r fois par rapport à Y l'égalité

$$Y^n g(Y) - U = Q(U, Y)\, P(U, Y^p).$$

On obtient

$$r!\, Y^n g_r(Y^p) = S(U, Y)\, (Y^n g(Y) - U).$$

Le premier membre qui est une série en Y seul est non nul et devrait être divisible par le facteur irréductible $Y^n g(Y) - U$. C'est impossible.

Revenons à notre démonstration. Si la série $g(Y)$ est algébrique, les coefficients du polynome de Weierstrass de la série $Y^n g(Y) - U$ sont des séries formelles algébriques en U. Ce polynome admet n racines distinctes $y_1, \ldots, y_n$ dans une clôture algébrique Ω du corps $K((U))$ et ces racines sont algébriques sur $k[U]$.

Soit alors $f(Y)$ un élément de $k[[Y]]_a$. L'étude du cas formel montre que $f(Y)$ s'écrit, d'ailleurs de manière unique,

$$f(Y) = f_0(Y^n g(Y)) + f_1(Y^n g(Y))\, Y + \ldots + f_{n-1}(Y^n g(Y))\, Y^{n-1},$$

où $f_j(U)$ est une série formelle en U.

On déduit de cette égalité les égalités

$$f(y_j) = f_0(U) + f_1(U)\, y_j + \ldots + f_{n-1}(U)\, y_j^{n-1} \qquad (j = 1, \ldots, n),$$

où $f(y_j)$ a le sens indiqué dans (1).

On en déduit $f_0(U), \ldots, f_{n-1}(U)$ comme solution d'un système linéaire de déterminant non nul. Le résultat provient alors de ce que les éléments $f(y_j)$ sont algébriques sur $k[U]$.

2° *On suppose* $\partial g(Y)/\partial Y = 0$.

Si $g(Y)$ est constant, on se ramène au cas où $\theta(X) = Y^n$. C'est le cas en caractéristique 0. En caractéristique p, si $n = p^q m$, avec $(m, p) = 1$, on décomposera θ en deux homomorphismes.

θ_1 de $k[[X]]_a$ dans $k[[Z]]_a$ défini par $\theta_1(X) = Z^m$;

θ_2 de $k[[Z]]_a$ dans $k[[Y]]_a$ défini par $\theta_2(Z) = Y^{p^q} h(Y)$ si $h(Y)^m = g(Y)$.

On peut donc supposer que $\theta(X) = Y^{p^q} g(Y)$, où $g(Y)$ est une série en Y^{p^r}, avec $r \geq 1$, mais pas en $Y^{p^{r+1}}$.

On posera $Z = Y^{p^s}$, où $s = \inf(q, r)$.

Si $s = r$, on se ramène au cas 1°, avec Z.

Si $s = q$, on décomposera θ en θ_1 de $k[[X]]_a$ dans $k[[Z]]_a$ défini par $\theta_1(X) = Z^{p^q}$ et θ_2 de $k[[Z]]_a$ dans $k[[Y]]_a$ par $\theta_2(Z) = Zg(Z^{p^{s-r}})$. La finitude de θ_2 résulte de 2.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) J.-P. Lafon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2260.

(2) H. Cartan, *Famille d'espaces complexes et fondements de la géométrie analytique* (Séminaire 1960-1961, 2).

(7, rue de l'Imprimerie, Montpellier, Hérault.)

ALGÈBRE DE LIE. — *Algèbres unifiantes; application à l'algèbre de Lie du groupe de Poincaré.* Note (*) de MM. **Moshé Flato** et **Daniel Sternheimer**, présentée par M. Louis de Broglie.

La trivialité des extensions concernant l'algèbre de Lie $\mathfrak{T}$ du groupe de Poincaré et une algèbre semi-simple $\mathfrak{X}$ nous amène à la notion d'algèbre unifiante de deux algèbres de Lie et, dans le cas de $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{X}$, à la nécessité de considérer $\mathfrak{X}$ non compacte.

1. Nous sommes partis du problème suivant : étant données l'algèbre de Lie $\mathfrak{T}$ du groupe de Poincaré (dit parfois de Lorentz inhomogène, groupe « externe ») et une algèbre de Lie $\mathfrak{X}$ (celle d'un groupe « interne », supposé décrire la symétrie des interactions fortes des particules élémentaires), que nous supposerons semi-simple, trouver entre elles un lien tel que le carré de la masse physique $p_\mu p^\mu$ (soit $p_1^2+p_2^2+p_3^2-p_4^2$ dans une base convenable de $\mathfrak{T}$), qui commute avec $\mathfrak{T}$, se commute pas avec tout élément de $\mathfrak{X}$; ceci permettra dans certains cas d'avoir une formule de masse « exacte ». Ce n'est évidemment pas le cas si ce lien est le produit direct $\mathfrak{T} \oplus \mathfrak{X}$. Les résultats annoncés ici sont développés et interprétés ailleurs [*cf.* (10)].

2. Extensions. — Soient $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{b}$ deux algèbres de Lie de dimension finie sur un corps K commutatif de caractéristique O, et $O \to \mathfrak{a} \to \mathfrak{g} \to \mathfrak{b} \to O$ une extension de $\mathfrak{b}$ par $\mathfrak{a}$ (suite exacte). Si $\mathfrak{a}$ est semi-simple, on sait [*voir*, par exemple, (1), § 6, n° 1, cor. 1 de la prop. 1] que $\mathfrak{g}$ est isomorphe à $\mathfrak{a} \oplus \mathfrak{b}$, et l'extension de $\mathfrak{b}$ par $\mathfrak{a}$ est alors équivalente à l'extension triviale. Si $\mathfrak{b}$ est semi-simple, toute extension de $\mathfrak{b}$ par $\mathfrak{a}$ est inessentielle, c'est-à-dire que $\mathfrak{g}$ est un produit semi-direct $\mathfrak{b}.\mathfrak{a}$ [(1) § 6, n° 8, cor. 3 du th. 5] et peut donc se construire, de façon canonique [(1), § 1, n° 8] à l'aide d'un homomorphisme $\varphi : \mathfrak{b} \to \text{Dér}(\mathfrak{a})$ de $\mathfrak{b}$ dans l'algèbre de Lie des dérivations de $\mathfrak{a}$.

On sait que $\mathfrak{T} = \mathcal{L}.\mathfrak{T}_0$, produit semi-direct de l'algèbre de Lie $\mathcal{L}$ du groupe de Lorentz homogène par un idéal commutatif quadridimensionnel $\mathfrak{T}_0$, l'homomorphisme $\varphi : \mathcal{L} \to \text{Dér}(\mathfrak{T}_0) = \mathfrak{gl}(4, K)$ étant la représentation usuelle D_N de $\mathcal{L}$ comme $\mathfrak{so}(3, 1)$ [*cf.* par exemple (2), chap. 3, § 1, n° 1]. Notons π la dérivation $p = l + p_0 \leadsto p_0 (p \in \mathfrak{T}, l \in \mathcal{L}, p_0 \in \mathfrak{T}_0$: c'est la projection sur $\mathfrak{T}_0$) de $\mathfrak{T}$. On peut voir que $\text{Dér}(\mathfrak{T}) \approx (\mathcal{L} \oplus K\pi).\mathfrak{T}_0$, produit semi-direct, obtenu en prolongeant l'homomorphisme φ à π par $\varphi(\pi) = I$ (matrice identité). Il en résulte que si $[\mathfrak{X}, \mathfrak{X}] = \mathfrak{X}$, tout homomorphisme $\varphi = \mathfrak{X} \to \text{Dér}(\mathfrak{T})$ est tel que $\text{Im}\,\varphi \subset \text{ad}\,\mathfrak{T}$ (les dérivations intérieures, ad désignant l'application adjointe). Or on montre aisément, en considérant l'homomorphisme $\mathfrak{g} \to \mathfrak{a} \oplus \mathfrak{b}$ défini par $(a, b) \leadsto (a + (\text{ad}^{-1} \circ \varphi)(b), b)$:

Proposition. — *Soient $\mathfrak{a}$ et $\mathfrak{b}$ deux algèbres de Lie, $\mathfrak{a}$ de centre nul, et une extension inessentielle* $O \to \mathfrak{a} \to \mathfrak{g} \to \mathfrak{b} \to O$, *donnée par un homo-*

morphisme $\varphi = \mathfrak{b} \to \mathrm{Dér}(\mathfrak{a})$. *Si* $\mathrm{Im}\varphi \subset \mathrm{ad}\,\mathfrak{a}$ [soit si la classe de $\mathrm{Im}\varphi$ dans $\mathrm{Dér}(\mathfrak{a})/\mathrm{ad}\,\mathfrak{a}$ est O], *elle est équivalente à l'extension triviale.*

Toute extension de $\mathfrak{X}$ semi-simple par $\mathfrak{T}$ (ou de $\mathfrak{T}$ par $\mathfrak{X}$) est donc équivalente à l'extension triviale; il en sera de même de toute extension inessentielle de $\mathfrak{T}$ par $\mathfrak{T}'$ isomorphe à $\mathfrak{T}$.

3. Unification d'algèbres de Lie.

Définition. — Soient $\mathfrak{a}_1, \ldots, \mathfrak{a}_n$ n algèbres de Lie de dimension finie sur un même corps commutatif. On dira qu'une algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ est une *algèbre unifiante* de $\mathfrak{a}_1, \ldots, \mathfrak{a}_n$ s'il existe des morphismes injectifs $\lambda_k : \mathfrak{a}_k \to \mathfrak{g} (k = 1, \ldots, n)$ tels que $\mathfrak{g} = \lambda_1(\mathfrak{a}_1) + \ldots + \lambda_n(\mathfrak{a}_n)$, somme non nécessairement directe d'espaces vectoriels. On écrira $\mathfrak{g} = \mathfrak{U}(\mathfrak{a}_1, \ldots, \mathfrak{a}_n)$.

Précisons qu'on ne suppose pas que les espaces vectoriels sous-jacents aux algèbres $\lambda_k(\mathfrak{a}_k)$ aient deux à deux une intersection réduite à $\{0\}$. Dans le cas de deux algèbres avec intersection $\{0\}$, cette notion contient celle d'extension inessentielle. Elle est assez restrictive : par exemple, il n'existe pas de $\mathfrak{U}(\mathfrak{so}(3), \mathfrak{so}(3))$ avec intersection monodimensionnelle.

Lemme. — *Soient* $\mathfrak{X}$ *une algèbre de Lie semi-simple,* $\mathcal{G} = \mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{X})$, *avec* $\lambda : \mathfrak{T} \to \mathcal{G}$ *et* $\mu : \mathfrak{X} \to \mathcal{G}$. *Si* $[\lambda(\mathcal{L}), \mu(\mathfrak{X})] = 0$, $\lambda(\mathfrak{T}) \cap \mu(\mathfrak{X}) = \{0\}$ *et* $\mathcal{G} \approx \mathfrak{T} \oplus \mathfrak{X}$.

En effet, tout élément de $\lambda(\mathfrak{T}) \cap \mu(\mathfrak{X})$ commute avec $\lambda(\mathcal{L})$, donc est O. Or pour tout $p_0 \in \mathfrak{T}_0$, on peut trouver $l \in \mathcal{L}$ et $p'_0 \in \mathfrak{T}_0$ tels que $p_0 = [l, p'_0]$. D'après l'identité de Jacobi, on aura alors $[\mu(\mathfrak{X}), \lambda(\mathfrak{T})] \subset \lambda(\mathfrak{T})$, donc $\mathcal{G}$ est extension inessentielle de $\mathfrak{X}$ par $\mathfrak{T}$, d'où le lemme [*cf.* ([3]) pour un résultat analogue].

Définition. — On dit qu'une *unification* $\mathfrak{g} = \mathfrak{U}(\mathfrak{a}, \mathfrak{b})$ est *triviale* si alors que $\mathfrak{a} = \mathfrak{a}_1 \oplus \mathfrak{a}'$ et $\mathfrak{b} = \mathfrak{a}_1 \oplus \mathfrak{b}'$ on a $\mathfrak{g} \approx \mathfrak{a}_1 \oplus \mathfrak{a}' \oplus \mathfrak{b}'$. On la dit *banale* si $\mathfrak{b} \subset \mathfrak{a}$ et $\mathfrak{g} \approx \mathfrak{a}$ (ou $\mathfrak{a} \subset \mathfrak{b}$ et $\mathfrak{g} \subset \mathfrak{b}$) ou encore si alors que $\mathfrak{a} = \mathfrak{a}_1 \oplus \mathfrak{a}'$, $\mathfrak{b} = \mathfrak{u}_1 \oplus \mathfrak{b}'$, on a $\mathfrak{g} \approx \mathfrak{u}_1 \oplus \mathfrak{g}'$, où $\mathfrak{g}'$ est banale au sens précédent.

On distingue entre les cas trivial et banal pour la raison suivante : si $\mathfrak{T} \subset \mathfrak{X}$ et si l'on prend $\mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{X}) = \mathfrak{X}$, $p_\mu p^\mu$ ne sera en général pas un invariant de $\mathfrak{X}$. Dans ce qui suit, nous supposerons que le corps de base est $\mathbf{R}$, celui des réels. On montre alors :

Théorème. — *Soit* $\mathfrak{X}$ *une algèbre de Lie semi-simple sur* $\mathbf{R}$.

1° *Si* $\mathfrak{T} \subset \mathcal{L}$ [strictement : $\mathfrak{so}(3)$ ou $\mathfrak{sl}(2, \mathbf{R})$], *toute* $\mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{X})$ *est isomorphe, soit à* $\mathfrak{T} \oplus \mathfrak{X}$, *soit à* $\mathfrak{T}$ (cas banal, et inintéressant pour notre propos).

2° *Si* $\mathfrak{X} = \mathfrak{su}(2, 1)$ (resp. $\mathfrak{X} = \mathfrak{g}_{2,2}$, soit $\mathfrak{g}_2$ non compact) *on peut avoir* $\mathfrak{su}(2, 2) = \mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{su}(2, 1))$ [resp. $\mathfrak{so}(4,3) = \mathrm{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{g}_{2,2})$] *avec intersection sur l'unique* [([1]), § 4, exerc. 9] *algèbre nilpotente non commutative de dimension* 3.

3° *Si aucun idéal simple de* $\mathfrak{X}$ *n'a de représentation réelle de dimension* $\leqq 10$, *toute* $\mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{X})$ *est triviale* ($\mathfrak{T} \oplus \mathfrak{X}$) *ou banale* ($\mathfrak{X}$, *si* $\mathfrak{X} \supset \mathfrak{T}$).

4° *Si* $\mathfrak{X}$ *ne contient pas de sous-algèbre isomorphe à* $\mathfrak{L}$, *ni d'idéal simple envisagé aux* 1° *et* 2° ($\mathfrak{so}(3)$, $\mathfrak{sl}(2, \mathbf{R})$, $\mathfrak{su}(2, 1)$, $\mathfrak{g}_{2,2}$), *toute* $\mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{X})$ *est triviale* ($\mathfrak{T} \oplus \mathfrak{X}$).

COROLLAIRE. — *Pour avoir* $\mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{X}) \neq \mathfrak{T} \oplus \mathfrak{X}$ *et de* $\mathfrak{T}$, *il est nécessaire, si* $\lambda(\mathfrak{T}) \cap \mu(\mathfrak{X})$ *est semi-simple* (en particulier $\{0\}$) *que* $\mathfrak{X}$ *contienne une sous-algèbre isomorphe à* $\mathfrak{L}$, *et en tout cas que* $\mathfrak{X}$ *soit non compacte* [*cf.* (4) pour cette notion, et les notations $\mathfrak{su}(p, q)$ ou $\mathfrak{so}(p, q)$].

2° découle des structures de $\mathfrak{su}(2, 2)$ [algèbre de Lie du groupe conforme restreint, qui est aussi $\mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{T}', \mathfrak{u}(1))$, avec $\mathfrak{T} \cap \mathfrak{T}' = \mathfrak{L}$] et de $\mathfrak{g}_{2,2}$ [*cf.* (5) pour cette notation], et 3° du théorème de Lévi-Malčev. 4° se montre, à l'aide de la décomposition d'Iwasawa, et de résultats de Dynkin (6) et Malčev (7), par élimination. Il reste alors 40 + 2 algèbres simples pouvant *a priori* donner des unifications $\mathcal{G}$ non triviales et non banales avec $\mathfrak{T}$, qui devront être soit $\mathcal{G} = \mu(\mathfrak{X}) . \mathcal{G}_0$ ($\mathcal{G}_0$: radical), soit $\mathcal{G}$ simple $\supset \mu(\mathfrak{X})$.

Avec $\mathfrak{X} = \mathfrak{L}$, $\mathcal{G}_0$ commutative de dimension 10 (resp. 8), et l'homomorphisme $\mathfrak{L} \to \mathfrak{gl}(10, \mathbf{R})$ [resp. $\mathfrak{gl}(8, \mathbf{R})$] donné par la représentation $D_N \oplus$ ad [resp. $D_N \oplus D_4$, où D_4 est une représentation de $\mathfrak{L}$ dans $\mathfrak{sl}(4, \mathbf{R})$, non équivalente à D_N], on aura $\mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{L}) = \mathfrak{L} . \mathcal{G}_0$ avec intersection $\{0\}$ (resp. commutative de dimension 2). Ici $p_\mu p^\mu$ reste un invariant. Mais si l'on prend par exemple $\mathfrak{X} = \mathfrak{so}(4, 1)$ et $\mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{X}) = \mathfrak{X} . \mathcal{G}_0$ (avec la représentation adjointe de $\mathfrak{X}$, $\mathcal{G}_0$ étant de dimension 10), $p_\mu p^\mu$ ne sera plus un invariant (et pourra même être « corrigé » aisément). Dans le cas de $\mathfrak{sl}(3, \mathbf{C})$, on a obtenu des résultats très intéressants [concernant la formule de masse; *cf.* (8), (9)]. Un exemple du deuxième type d'unification est l'unification « exceptionnelle » $\mathfrak{su}(2, 2) = \mathfrak{U}(\mathfrak{T}, \mathfrak{su}(2, 1))$, qui présente également un grand intérêt physique.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) N. BOURBAKI, *Algèbres de Lie*, Hermann, Paris, 1960.
(2) M. A. NAÏMARK, *Les représentations linéaires du groupe de Lorentz*, Dunod, Paris, 1962.
(3) W. D. MC GLINN, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 467.
(4) S. HELGASON, *Differential geometry and symmetric spaces*, Academic Press, New York, 1962.
(5) H. FREUDENTHAL, *Math. Ann.*, 156, 1964, p. 263-312.
(6) E. B. DYNKIN, *A.M.S. Translations*, ser. 2, 6, 1957, p. 111-378 (en russe, 1952).
(7) A. I. MALČEV, *A.M.S. Translations*, ser. 1, 9, 1962, p. 215-227 (en russe, 1945).
(8) M. FLATO et J. STERNHEIMER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3455.
(9) D. BOHM, M. FLATO, F. HALBWACHS, P. HILLION et J. P. VIGIER, *Nuovo Cimento* (à paraître).
(10) M. FLATO et D. STERNHEIMER, *Nuclear Physics* (à paraître).

(Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

TOPOLOGIE. — *Classes caractéristiques définies par une stratification d'une variété analytique complexe.* Note (*) de Mme **Marie-Hélène Schwartz**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Dans notre Note précédente nous avons défini une famille de champs radiaux; ce n'est qu'un outil technique dont la construction est longue, mais, comme nous allons le voir, l'existence et certaines propriétés des classes caractéristiques s'en déduisent aisément.

Soient deux champs radiaux Z_r^λ, $\lambda = 0, 1$. Appelons M l'ensemble des points de V_i non intérieurs au tube $T_\varepsilon(V_i)$ qui figure dans l'énoncé de la propriété d'homotopie. $(\Delta) \cap M$ définit une triangulation de M; la restriction de Z_r^λ à $M \cap [A]^{2p-1}$, définit un relèvement, dans l'espace fibré $\mathcal{V}_{ri}$ des r-repères tangents à V_i, du $(2q-1)$-squelette et de $\dot{M} \cap A$, donc un $2q$-cocycle obstructeur $\bar{\gamma}_\lambda$, nul sur $\dot{M} \cap A$. $\bar{\gamma}_0$ et $\bar{\gamma}_1$ ne sont pas cohomologues dans $H^*(M \cap A, \dot{M} \cap A)$, mais, d'après la propriété d'homotopie, leurs restrictions γ'_0 et $\bar{\gamma}_1$ à $M \cap B$ le sont dans $H^*(M \cap B, \dot{M} \cap B)$. On définit, pour $m = 2q$ et $m = 2q + 1$, le diagramme commutatif suivant où ν et ν' sont des isomorphismes :

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{C}^m(M \cap A, \dot{M} \cap A) & \xrightarrow{j} & \mathcal{C}^m(M \cap B \dot{M} \cap B)\,(M \cap B, \dot{M} \cap B) \\ \downarrow \nu & & \downarrow \nu \\ \mathcal{C}^m(\overline{A}_i, \dot{A}_i) = \mathcal{C}^m(\overline{A}_i) & \xrightarrow{j_i} & \mathcal{C}^m(\overline{B}_i) = \mathcal{C}^m(\overline{B}_i, \dot{B}_i) \end{array}$$

On pose $\gamma_\lambda = \nu\bar{\gamma}_\lambda$, $\gamma'_\lambda = j_i\gamma_\lambda = \nu'\bar{\gamma}'_\lambda . \gamma'_0$ et γ'_1 appartiennent à une même classe $c_i'^r$ de $H^{2q}(\overline{B}_i)$, évidemment indépendante du couple de champs radiaux choisis; on en déduit, comme il a été vu, la classe $\hat{c}_i' = \hat{c}_p(V_i) \in H^{2p}(V)$. Notons que, si $s < r - 1$, $c_i'^r$ et $\hat{c}_i'$ sont nulles et, si $s = r - 1$, $c_i'^r$ est la 0-classe fondamentale sur la 0-variété B_i.

Propriétés des classes $\hat{c}_p(V_i)$ et $c_i'^r$. — (0_0) $c(V)$ étant la classe de Chern du fibré tangent à V, on a

$$(1)\qquad c_p(V) = \sum_i \hat{c}_p(V_i) \quad \text{et} \quad c(V) = \sum_i \hat{c}(V_i) \quad (V_i \subset V)$$

et, plus généralement, si $\{U_j\}$ est une stratification plus fine que $\{V_j\}$, on a

$$(2)\qquad \hat{c}_p(V_i) = \sum_k \hat{c}_p(U_k) \quad \text{et} \quad \hat{c}(V_i) = \sum_k \hat{c}(U_k) \quad (\text{pour les } U_k \subset V_i).$$

(0_1) si Γ est un sous-ensemble analytique formé de strates (en particulier, si $\Gamma = V$), la condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe une section de l'espace pseudo-fibré $\mathcal{V}'_r$ au-dessus de $\Gamma \cap (D)^{2p}$ est que $c'^r = 0$ pour tout j tel que $V_j \subset \Gamma (r = n - p + 1)$ (1).

Cas où $p = n$: Appelons $\chi(V_i)$ la caractéristique d'Euler-Poincaré dite intérieure de V_i [on a $\chi(V_i) = \chi(\overline{V}_i) - \chi(\dot{V}_i)$], il vient

$$\langle c_i'^1 . \overline{B}_i \rangle = \langle \hat{c}_n (V_i) . V \rangle = \chi(V_i). \tag{3}$$

(o_0) résulte des propriétés *a* et *b*; en effet, un champ radial Z_r définit une section au-dessus de $(D)^{2p-1}$, dans $\mathcal{V}'_r$, donc aussi dans l'espace fibré $\mathcal{V}_r$ des r-repères tangents à V, et cette section est prolongée, avec des points singuliers isolés au-dessus de $(D)^{2p}$; elle définit un cocycle obstructeur ∂ et $\langle \partial . D_j \rangle$ est la somme des indices des points singuliers de Z_r dans D_j (cellule ouverte). Chacun est sur une strate V_i et Z_r définit aussi un cocycle obstructeur $\hat{\gamma}_i = \mu_i \gamma_i = \mu_i \nu_i \overline{\gamma}_i$ (avec les notations évidentes); or $\langle \hat{\gamma}_i . D_j \rangle$ est la somme des indices aux points singuliers de $D_j \cap V_i$ de la restriction de Z_r à V_i, donc aussi de Z_r d'après la propriété *b*. La sommation pour tous les V_i donne donc bien $\sum_i \hat{\gamma}_i = \partial$ et, comme la classe de $\hat{\gamma}_i$ est $\hat{c}(V_i)$, on a bien la formule (1); la formule (2) se démontre de façon analogue, de même que la formule (3).

(o_0) correspond alors à la propriété connue d'additivité de ces caractéristiques intérieures.

(o_2) S'il existe une section sur $\Gamma \cap (D)^{2p}$, elle définit, pour $V_i \subset \Gamma$, des cocycles obstructeurs $\bar{\gamma}_i$, γ_i, γ'_i, $\hat{\gamma}_i$, nuls ; donc les classes $c_i'^r$ et $\hat{c}_i^r$ des deux derniers sont bien nulles. Réciproquement, si les $c_i'^r$ sont nulles, on construit un champ radial Z_r par B_i de dimensions croissantes, la propriété énoncée avec la propriété d'homotopie montre que si Z_r n'a pas de points singuliers dans $\dot{V}_i \cap B$, il n'en a pas non plus dans un tube $T_\varepsilon(\dot{V}_i) \cap B$, et la condition $c_i'^r = \nu'^{-1} c_i'^r = 0$ permet ensuite de prolonger ce champ dans $M \cap B$, où M est l'ensemble des points de V_i non intérieurs à ce tube.

Classes $\hat{c}(V_i)$ et applications holomorphes discrètes. — Soient V et W deux variétés analytiques complexes de même dimension, f une application holomorphe et discrète de V dans W. On démontre qu'il existe des stratifications analytiques complexes de V associées à f dans le sens suivant :

a. la restriction de chaque strate V_i est une immersion;

b. le degré topologique local $m(x)$ de f au voisinage d'un point x est constant lorsque x décrit une strate V_i, on le note $m(V_i)$.

De *a* on déduit que l'application dérivée de f définit une application, que nous noterons f_* de l'espace pseudo-fibré $\mathcal{V}'_r$ dans l'espace fibré $\mathcal{W}_r$ des r-repères tangents à W. Notons τW le fibré tangent à W; il vient

Théorème. — *Soit f une application holomorphe et discrète d'une variété analytique complexe* V *dans une autre*, W, *de même dimension; on a*, *pour la cohomologie à valeurs dans* $\mathfrak{L}$, *la relation suivante entre les classes de Chern*

de W *et les classes caractéristiques d'une stratification associée à f comme il a été vu :*

$$(4)\qquad c_p(f^{\star}\tau\mathrm{W}) = f^{\star}c_p(\tau\mathrm{W}) = \sum_i m(\mathrm{V}_i)\,\hat{c}_p(\mathrm{V}_i) \in \mathrm{H}^{2p}(\mathrm{V}, \mathbf{Q})$$

ou, en introduisant les classes totales,

$$(5)\qquad c(f^{\star}\tau\mathrm{W}) = \sum_i m(\mathrm{V}_i)\,\hat{c}(\mathrm{V}_i) \in \mathrm{H}^{**}(\mathrm{V}, \mathbf{Q}).$$

La démonstration repose sur une généralisation de la propriété b des champs radiaux. L'image $f_*(\mathrm{Z}_r)$ d'un champ radial n'est pas un champ mais, si $a \in \mathrm{V}_i \cap (\mathrm{D})^{2p}$ est un point singulier d'indice $\mathrm{I}(a)$, on définit de façon naturelle l'indice de l'image du champ pour le couple a, $f(a)$ et l'on démontre que, pour un champ radial, cet indice est $m(\mathrm{V}_i)\,\mathrm{I}(a)$. On en déduit le théorème en appliquant la formule de Stokes aux formes images réciproques des formes différentielles de Chern, pour des chaînes de $\mathcal{V}'_r$ définies par un champ radial.

Rappelons un cas simple qui, à notre connaissance, n'a pas été démontré par d'autres méthodes : soit f une application holomorphe d'une variété analytique complexe V sur une autre W de même dimension à laquelle on peut associer une sous-variété analytique complexe V′ de V telle que les restrictions de f à V′ d'une part, V — V′ d'autre part, soient des immersions; on a la formule suivante relative aux classes de Chern des trois fibrés tangents :

$$(6)\qquad f^{\star}c(\mathrm{W}) = c(\mathrm{V}) - (m-1)\,\mu\, c(\mathrm{V}') \in \mathrm{H}^{**}(\mathrm{V}, \mathbf{Q}),$$

m étant le degré topologique local de f en un point quelconque de V′ et μ étant défini comme précédemment [si V et V′ sont compacts, on peut aussi l'obtenir par l'injection de $\mathrm{H}_*(\mathrm{V}')$ dans $\mathrm{H}_*(\mathrm{V})$ encadrée par deux isomorphismes de Poincaré].

Il résulte, par exemple, de cette formule que, si V′ est une sous-variété analytique complexe de V telle que le second membre de (6) corresponde à un élément non positif de la K-algèbre de V, il n'existera aucun recouvrement analytique complexe d'aucune variété par V ramifié uniquement au-dessus de V′ avec l'ordre m.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) Les classes $\hat{c}_p(\mathrm{V}_i)$ dépendent évidemment du plongement de V_i dans V. Les classes c_i^r dépendent évidemment du complexe $\overline{\mathrm{B}}_i$.

(37, *rue Pierre Nicole, Paris, 5e.*)

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — (C, f)-*cobordisme et dualité.*

Note (*) de M. **Banwari Lal Sharma**, présentée par M. Jean Leray.

1. Étant donné un espace topologique X et un spectre $(\mathbf{E}, \Theta) = \{E_k, \theta_k\}$, où θ_k est une application de la suspension $S^1 \# E_k \to E_{k+1}$, la suite de couples $(\mathbf{F}(X, \mathbf{E}), \Phi) = \{F(X, E_k), \varphi_k\}$ forme aussi un spectre, où $F(X, E_k)$ est l'espace des fonctions continues et où l'application φ_k : $S^1 \# F(X, E_k) \to F(X, E_{k+1})$ est définie par $\varphi_k(s \# f)(x) = \theta_k(s \# f(x))$, $s \in S^1$, $f \in F(X, E_k)$, $x \in X$. G. W. Whitehead ([5]) a défini les groupes de cohomologie généralisés par la relation suivante :

$$H^n(X; \mathbf{E}) = \pi_{-n}(\mathbf{F}(X, \mathbf{E})) = \varinjlim_k \pi_{k-n}(F(X, E_k)).$$

Et ces groupes vérifient les axiomes d'Eilenberg-Steenrod, sauf l'axiome de dimension. Atiyah ([1]) a introduit ces groupes de cohomologie pour le spectre de Thom $\{MSO_k\}$ et les a appelés les *groupes de cobordisme* (orienté). En remplaçant SO_k par les autres groupes classiques O_k, U_k, $Spin_k$ ou Sp_k, on peut définir des groupes de cobordisme correspondants. Le but de cette Note est d'étendre cette théorie au cas d'un groupe topologique arbitraire (pas nécessairement orthogonal) et de définir ainsi une théorie du (C, f)-cobordisme qui est duale de celle du (C, f)-bordisme introduite dans ([3]).

2. Nous reprenons les définitions et notations de la Note précédente ([3]). Pour chaque couple (C_k, f_k), on définit l'espace de Thom, noté $T(C_k, f_k)$ ou simplement TC_k, comme l'espace de Thom $Tf_k^*(\gamma_k)$ de l'espace fibré $f_k^*(\gamma_k)$ induit de l'espace fibré vectoriel universel γ_k sur BO_k par l'application $f_k : C_k \to BO_k$. On définit un spectre $\mathbf{TC} = \{TC_k, Tj_k\}$, où $Tj_k : STC_k \to TC_{k+1}$ est définie comme suit, à l'aide de $j_k : C_k \to C_{k+1}$. Soit $i_k : BO_k \to BO_{k+1}$ l'inclusion canonique; alors $i_k^*(\gamma_{k+1})$ est isomorphe à $\gamma_k \oplus 1$, où l'on désigne par 1 l'espace fibré vectoriel trivial de dimension 1, sur BO_k. On a donc

$$j_k^* f_{k+1}^*(\gamma_{k+1}) = f_k^*(i_k^*(\gamma_{k+1})) \cong f_k^*(\gamma_k) \oplus 1,$$

d'où

$$T(j_k^* f_{k+1}^*(\gamma_{k+1})) = T(f_k^*(\gamma_k) \oplus 1) = Tf_k^*(\gamma_k) \# T(1) = TC_k \# S^1 = STC_k.$$

On définit alors l'application $Tj_k : STC_k \to TC_{k+1}$ au moyen de l'application canonique

$$Tj_k^*(f_{k+1}^* \gamma_{k+1}) \to T(f_{k+1}^* \gamma_{k+1}).$$

En résumé :

a. $\mathbf{TC} = \{TC_k, Tj_k\}$ est un spectre;

b. Si (X, A) est un couple de CW-complexes finis,

$$\mathbf{F}(X/A, \mathbf{TC}) = \{F(X/A, TC_k), \varphi_k\}$$

est aussi un spectre, où φ_k est définie comme plus haut.

Définition 2.1. — Le groupe de (C, f)-cobordisme de dimension n du couple (X, A), noté $MC^n(X, A)$, est défini par

$$MC^n(X, A) = \pi_{-n}(\mathbf{F}(X/A, \mathbf{T}C) = \underset{\overrightarrow{k}}{\lim}\, \pi_{k-n}(F(X/A, TC_k)).$$

Le foncteur MC^n est contravariant. A chaque application ψ : $(X, A) \to (X_1, A_1)$ correspond l'application $\psi^* : MC^n(X_1, A_1) \to MC^n(X, A)$; il y a en outre une transformation naturelle

$$\delta : \; MC^{n-1}(A, \emptyset) = \pi_{-n+1}(\mathbf{F}(A/\emptyset, \mathbf{T}C) \to \pi_{-n}(\mathbf{F}(X/A, \mathbf{T}C)) = MC^n(X, A),$$

Théorème 2.2. — *Le foncteur* $\{MC^n, \psi^*, \delta\}$ *vérifie les axiomes d'Eilenberg-Steenrod, sauf l'axiome de dimension. Pour un point* p, $MC^n(p) = \underset{\overrightarrow{q}}{\lim}\, \pi_q(TC_{n+q}) \approx MC_n$ [*le groupe de cobordisme de Lashof,* voir (²)].

3. Dualité de Poincaré-Atiyah. — Nous allons maintenant établir la dualité entre (C, f)-bordisme et cobordisme.

D'abord, nous définissons la notion de L-équivalence, due à Thom (⁴), pour les sous-variétés d'une (C, f)-variété. Soient $(M_i^k, \tilde{\nu}_i)$ $(i = 0, 1)$, deux sous-variétés plongées dans la (C, f)-variété $(X^n, \tilde{\nu})$ [ainsi M_i^k est une sous-variété de X^n et $\tilde{\nu} \mid M_i = \tilde{\nu}_i$ $(i = 0, 1)$ et $2k < n$]. On dira que $(M_0^k, \tilde{\nu}_0)$, $(M_1^k, \tilde{\nu}_1)$ sont (C, f)-L-équivalentes, s'il existe une (C, f)-variété à bord $(W^{k+1}, \tilde{\nu}')$ telle que : (i) $\dot{W}^{k+1} = M_0 \cup M_1$; (ii) $(W^{k+1}, \tilde{\nu}')$ soit plongée dans le produit $(X \times I, \tilde{\nu}'')$ de façon que $W^{k+1} \cap (X^n \times i) = M_i$ et que $\tilde{\nu}'' \mid M_i = \tilde{\nu}_i$ $(i = 0, 1)$; (iii) W^{k+1} rencontre orthogonalement $(X^n \times i)$ $(i = 0, 1)$. Ceci définit une relation d'équivalence. On désignera par $L_k(X^n, \tilde{\nu})$ l'ensemble des classes d'équivalence qui est un groupe abélien pour la composition définie par la réunion disjointe.

Maintenant un plongement de $(M_1^k, \tilde{\nu}_1)$ dans $(X^n, \tilde{\nu})$, $2k < n$, définit une application $h : X^n \to TC_{n-k}$, comme suit : Supposons X^n plongée dans S^{n+p} (p suffisamment grand) et munie d'une métrique riemannienne. Nous identifions un voisinage tubulaire N de M_1^k dans X^n avec l'espace des vecteurs de longueur donnée du fibré normal ξ du plongement. Nous avons donc un diagramme commutatif,

où γ est l'espace fibré universel en boules de dimension $n-k$. Passant aux espaces de Thom, on a une application

$$\tilde{\nu}_1^* : \quad N/\dot{N} \to E_{n-k}^*/\dot{E}_{n-k}^* \approx TC_{n-k}.$$

Alors h est l'application composée

$$X^n \to X^n/(X^n \setminus \operatorname{Int} N) \approx N/\dot{N} \overset{\tilde{\nu}_1^*}{\to} E_{n-k}^*/\dot{E}_{n-k}^* \approx TC_{n-k}.$$

On peut démontrer, par une méthode standard, que des sous-variété (C, f)-L-équivalentes donnent des applications homotopes.

Proposition 3.1. — *L'application* $\alpha : L_k(X^n, \tilde{\nu}) - [X^n, TC_{n-k}]$, *du groupe des classes de* (C, f)-L-*équivalence dans le groupe des applications homotopes*, h, *définies ci-dessus, est un isomorphisme.*

Il y a une autre application $\beta : L_k(X^n, \tilde{\nu}) \to MC_k(X^n)$ dans le groupe de (C, f)-bordisme de X^n, qui est définie ainsi : Soit g un plongement de $(M_1^k, \tilde{\nu}_1)$ dans $(X^n, \tilde{\nu})$; il définit une (C, f)-variété singulière, sans bord, dans X^n. On peut démontrer qu'à deux (C, f)-sous-variétés L-équivalentes correspondent deux (C, f)-variétés singulières qui sont (C, f)-bordantes. Ceci définit β.

Proposition 3.2. — *L'application* β *est un isomorphisme dans le domaine stable* $(n \geq 2k+1)$.

De ces propositions on déduit le théorème de dualité suivant :

Théorème 3.3. — *Soit* $(X/A, \tilde{\nu})$ *une* (C, f)-*variété, sans bord, de dimension* m, *où* X *est un* CW-*complexe fini et* A *un sous-complexe de* X. *Alors il existe un isomorphisme canonique*

$$MC^n(X, A) \approx MC_{m-n}(X/A).$$

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) M. F. Atiyah, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 57, 1961, p. 200-208.
(2) R. Lashof, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 109, 1963, p. 257-277.
(3) B. L. Sharma, *Comptes rendus*, 265, 1965, p. 3259.
(4) R. Thom, *Comm. Math. Helv.*, 28, 1954, p. 17-86.
(5) G. W. Whitehead, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 102, 1962, p. 227-283.

(*Institut Henri Poincaré,* 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Calcul opérationnel dans un anneau fini.*
Note (*) de M. **Jacques Richalet**, transmise par M. Charles Camichel.

On associe à une fonction $v(n)$ ($n \in N$, $v \in Z/k$) une transformée $V(p)$, qui prend la forme d'une fraction rationnelle en p si $v(n)$ est périodique à partir d'un certain rang. On obtient alors un calcul opérationnel susceptible d'être appliqué à la résolution d'équations linéaires récurrentes dans un anneau fini et à la théorie des automates finis linéaires.

Rappel : Proposition 1. — *Soit* $K[x]$ *l'anneau des polynomes formels* $P(x) = \sum_0^n a_i x^i$, *où* $a_i \in Z/k$ *et* a_0 *: non diviseur de zéro. Soit de plus* $K[[x]]$ *l'anneau des séries formelles telles que* $S(x) = \sum_0^\infty a_i x^i$, *et soit enfin* $K(x)$ *le corps des fractions rationnelles* $U(x)/W(x)$ *telles que* $W(x) \in K[x]$.

Tout polynome $P(x) = \sum_0^n a_i x^i \in K[x]$ *est inversible dans* $K[[x]]$.

Proposition 2. — *Soit* $f(x)$ *une fraction rationnelle :* $f(x) = U(x)/W(x)$, $\in K[[x]]$, *il est possible d'associer à* $f(x)$, $\Phi(x)$:

$$f(x) \in K(x) \to \Phi(x) \in K[[x]],$$

$$\Phi(x) = U(x)\, a_0^{-1} \sum_0^\infty [b W'(x)]^i,$$

où

$$W(x) = W'(x) + a_0, \qquad b a_0 = k - 1.$$

L'application Φ *est un isomorphisme de* $K(x)$ *dans* $K[[x]]$.

Proposition 3. — *Soit un polynome* $W(x)$ *tel que* $W(x) = \sum_0^n a_i x^i$, *où* a_0 *et* a_n *sont différents de zéro et où* a_0 *n'est pas un diviseur de zéro, il existe au moins un polynome* $Z(x) = \sum_0^m u_i x^i$ $(u_i \in Z/k)$ *et au moins deux nombres* q *et* q' *tels que*

$$W(x)\, Z(x) = x^{q'}(x^q - 1) \qquad (q, q' \leq k^n - 1).$$

Proposition 4. — *L'image dans* $K[[x]]$ *d'une fraction rationnelle est une série périodique à partir d'un certain rang.*

Soit $f(x) \in K(x)$, d'après la proposition 3, il existe $Z(x)$ tel que

$$f(x) = \frac{U(x)}{W(x)} = \frac{U(x)\, Z(x)}{x^{q'}(x^q - 1)}.$$

En effet, le numérateur UZ est un polynome, donc une série périodique à partir d'un certain rang, le dénominateur est une série périodique d'après la proposition 2, puisque

$$[x^q - 1]^{-1} = -(1 + x^q + x^{2q} + \ldots),$$

où le deuxième membre est une série à coefficients périodiques $[100\ldots0]$ de période q.

Calcul opérationnel. — Nous savons associer à une suite périodique à partir d'un certain rang, une fraction rationnelle. Cette dernière application étant un isomorphisme, *nous identifierons la fraction rationnelle à la série périodique.*

Afin que le calcul opérationnel ainsi introduit et ses propriétés se présentent sous forme analogue à celle des calculs opérationnels déjà existants : Laplace-Carson, fonction génératrice de Laplace, nous poserons formellement $x=p^{-1}$. Nous considérons donc la transformée $V(p)$ de la suite $\varphi(n)$:

$$V(p)=\frac{\varphi(0)}{p}+\frac{\varphi(1)}{p^2}+\ldots+\frac{\varphi(i)}{p^{i+1}}+\ldots+\ldots=\sum_0^\infty\frac{\varphi(n)}{p^{n+1}}.$$

Si $\varphi(n)$ est une suite périodique (q) à partir du rang 0, nous avons :

$$\varphi(n)=[\varphi(0),\,\varphi(1),\,\ldots,\,\varphi(q-1)]\subset V(p)=\sum_0^\infty\frac{\varphi(n)}{p^{n+1}},$$

soit encore sous forme sommée

$$V(p)=\frac{\varphi(0)\,p^{q-1}+\varphi(1)\,p^{q-2}+\ldots+\varphi(q-1)}{p^q-1}.$$

Si $\varphi(n)$ est une suite périodique (q) à partir du rang q', nous avons :

$$V(p)=\frac{N(p)}{p^{q'}(p^q-1)}\qquad(d^0N\leq q+q'-1).$$

D'après (4), seules les fractions rationnelles $N(p)/D(p)$

$$\left[D(p)=\sum_0^m a_ip^i,\ d^0N\leq d^0D-1\right],$$

où a_n n'est pas diviseur de zéro sont les transformées de suites périodiques.

Exemples. — *a.* $(Z/2)$

$$\varphi_1(n)=[1]=11\ldots\subset V_1(p)=\frac{1}{p-1}=\frac{1}{p+1},$$

$$\varphi_2(n)=[101]\subset V_2(p)=\frac{p^2+1}{p^3+1}=\frac{p+1}{p^2+p+1}.$$

Sur l'exemple suivant nous voyons tout le bénéfice pratique qu'on peut tirer de cette représentation :

$$\varphi_3(n)=[000001000011000101001111010001110010010110111011001101010111111];$$

$$V_3(p)=\frac{1}{p^6+p+1}.$$

b. (Z/4)

$$v_1(n) = [0123] \subset \frac{p^2+2p+3}{p^4+3} = \frac{1}{p^2+2p+1},$$
$$v_2(n) = 0122[0] \subset \frac{p^2+2p+2}{p^4} = \frac{1}{p^2+2p+2},$$
$$v_3(n) = 00[12] \subset \frac{p+2}{p^2(p^2+3)} = \frac{1}{p^3+2p^2+3p+2}.$$

PROPRIÉTÉS ÉLÉMENTAIRES. — *a. L'opérateur p est un opérateur de décalage :*

$$v(n) \subset V(p), \qquad v(n+1) \subset p\,V(p) - v(0),$$
$$v(n+i) \subset p^i V(p) - \sum_{j=0}^{i-1} v(j)\, p^{i-j-1}.$$

b. Application à la résolution d'équations récurrentes linéaires dans un anneau fini. Soit l'équation

$$\sum_0^k a_i v(n+i) = 0 \text{ avec les conditions initiales } \quad v(j) = v_j \qquad (j < k-1).$$

En prenant les transformées, il vient

$$\sum_0^k a_i p^i V(p) = \sum_0^k a_i \sum_0^{i-1} v_j\, p^{i-j-1},$$
$$V(p) = \frac{N(p)}{\sum_0^k a_i p^i},$$

$V(p)$ étant mis sous forme canonique : $V(p) = N(p)/p^{q'}(p^q - 1)$, grâce à la proposition 3, l'inversion est possible et donne $v(n)$ solution par inspection du numérateur.

Exemple (Z/4) :

$$v(n+2) + 2v(n+1) + 3v(n) = 0, \qquad v(0) = 0, \qquad v(1) = 1;$$
$$V(p)\,(p^2+2p+3) = 1, \qquad V(p) = \frac{1}{p^2+2p+3} = \frac{p^2+2p+1}{p^4+3};$$
$$v(n) = [0121].$$

De nombreuses propriétés et conséquences pratiques, très utiles dans la théorie des automates finis linéaires, peuvent être tirées de ce calcul opérationnel.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(*Centre d'Études et de Recherches en Automatisme, École Nationale Supérieure de l'Aéronautique, 32, boulevard Victor, Paris, 15e.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Continuité d'un opérateur matriciel sur certains espaces de suites.* Note (*) de M. **Jacques Robert**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soit une matrice infinie $\{a_{ji}\}$ à coefficients réels et soit A l'opérateur qui, à une suite réelle $X = \{x_i\}$ fait correspondre la suite $AX = \left\{\sum_{i=1}^{\infty} a_{ji} x_i\right\}$.

On donne ici des conditions de continuité de l'opérateur A sur certains espaces topologiques de suites.

Notations. — Soit s l'espace vectoriel des suites réelles et soient $X = \{x_i\} \in s$ et $Y = \{y_i\} \in s$.

a. La relation « pour tout i, $y_i \leq x_i$ » définit une relation d'ordre sur s qu'on note $Y < X$.

b. On note $\overline{X}$ la suite $\{|x_i|\}$.

c. On pose

$$(X, Y) = \sum_{i=1}^{\prime} x_i y_i$$

lorsque la série converge.

2. Définition. — *On appellera espace « L. C.-monotone » un espace vectoriel localement convexe séparé l de suites réelles qui vérifie les propriétés suivantes :*

A_1 : *l contient les suites réelles finies;*

A_2 : *Quel que soit $X \in l$, tout Y tel que $\overline{Y} < \overline{X}$ appartient à l;*

A_3 : *Soit Λ la famille filtrante de semi-normes qui définit la topologie de l. Pour toute semi-norme $\lambda \in \Lambda$, $\overline{Y} < \overline{X}$ entraîne $\lambda(Y) \leq \lambda(X)$.*

La classe des espaces « L. C.-monotones » contient, en particulier, les espaces $l^p (1 \leq p < +\infty)$, l^∞, les espaces de coordonnées d'Orlicz, les espaces introduits par Gribanov ([1]), certaines classes d'espaces modulaires de suites et d'espaces « parfaits » ([2]).

3. Soit l un espace L. C.-monotone. On lui associe les deux ensembles suivants :

a. Le sous-espace fermé $[l]$ de l engendré par les suites réelles finies;

b. L'ensemble des suites réelles

$$\tilde{l} = \left\{Y = \{y_i\}, \quad \exists \lambda \in \Lambda : \sup_{X \in l, \lambda(X) \leq 1} |(X, Y)| < +\infty\right\}.$$

Soit $Y \in \tilde{l}$. On pose

$$\lambda'(Y) = \sup_{X \in l, \lambda(X) \leq 1} |(X, Y)|.$$

Proposition 3.1. — *$[l]$ est un espace L. C.-monotone.*

Proposition 3.2. — *$\tilde{l}$ est un espace vectoriel sur* R *qui contient l'ensemble des suites réelles finies.*

On montre que $\tilde{l}$ est un espace vectoriel sur R en utilisant la propriété A_2 et le fait que Λ est filtrante. On montre que $\tilde{l}$ contient les suites finies en utilisant la propriété A_3 et le fait que l est séparé.

Proposition 3.3. — *Soient* $X \in l$ *et* $Y \in \tilde{l}$. *Pour toute semi-norme* $\lambda \in \Lambda$ *telle que* $\lambda'(Y) < +\infty$, *on a*

$$|(X, Y)| \leq \lambda(X) \lambda'(Y).$$

Si $X = 0$, l'inégalité est vérifiée; si $\lambda(X) \neq 0$, elle résulte de la définition de $\lambda'(Y)$. Si $X \neq 0$ et $\lambda(X) = 0$, les propriétés A_2 et A_3 permettent de démontrer que $(X, Y) = 0$.

Proposition 3.4. — *Soit* $Y \in \tilde{l}$. *La fonctionnelle :* $X \to (X, Y)$ *est linéaire et continue sur* l.

La continuité de cette fonctionnelle résulte de la proposition 3.3.

Proposition 3.5. — *L'espace* $\tilde{l}$ *est algébriquement isomorphe au dual topologique de* $[l]$.

D'après la proposition 3.4, à tout $Y \in \tilde{l}$ correspond une fonctionnelle linéaire continue sur $[l]$. Inversement, soit φ une fonctionnelle linéaire continue sur $[l]$, et soit E_n la suite dont tous les éléments sont nuls sauf celui de rang n qui est égal à 1. On montre que $Y = \{\varphi(E_n)\}$ appartient à $\tilde{l}$. Alors φ et l'application $X \to (X, Y)$ sont deux fonctionnelles linéaires continues sur $[l]$ qui prennent les mêmes valeurs sur l'ensemble des suites finies qui est dense dans $[l]$. Donc, pour tout $X \in [l]$, $\varphi(X) = (X, Y)$.

Lemme 3.6. — *Les sous-ensembles bornés* L *de* $[l]$, *tels que* $X \in L$ *et* $\overline{Y} < \overline{X}$ *entraîne* $Y \in L$, *constituent un système fondamental* S *de parties bornées de* $[l]$.

Proposition 3.7. — *L'espace* $\tilde{l}$ *muni de la topologie forte est un espace L. C.-monotone.*

La topologie forte de $\tilde{l}$ est la topologie localement convexe séparée définie par les semi-normes

$$\tilde{\lambda}_L(Y) = \sup_{X \in L} |(X, Y)|,$$

où L parcourt le système fondamental S. Il résulte du lemme 3.6, que $\tilde{l}$ vérifie les propriétés A_2 et A_3. Enfin, d'après la proposition 3.2, $\tilde{l}$ vérifie la propriété A_1.

4. Lemme 4.1. — *Soit* l *un espace L. C.-monotone et soit* $Y = \{\alpha_k\}$ *une suite de nombres réels telle que, pour tout* $X \in l$, $\sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k x_k$ *converge. Le graphe de l'application* T_Y *de* l *dans* l^∞ *définie par :*

$$X = \{x_k\} \in l \xrightarrow{T_Y} T_Y X = \left\{ y_i = \sum_{k=1}^{k=i} \alpha_k x_k \right\}$$

est fermé.

Soit une suite généralisée $\{X_\alpha, \alpha \in \Gamma\}$ de l convergeant au sens de Moore-Smith vers $X \in l$ et pour laquelle $T_Y X_\alpha$ converge vers $Z = \{z_i\}$.

B_i étant la suite $\{b_k\}$, avec $b_k=\alpha_k$ si $k\leq i$ et $b_k=0$ si $k>i$, qui appartient à $\tilde{l}$, pour chaque i, il existe d'après la proposition 3.3 une semi-norme λ_i telle que :

$$\left|\sum_{k=1}^{k=i}\alpha_k[x_k^{(\alpha)}-x_k]\right|\leq\lambda_i(X_\alpha-X)\,\lambda_i'(B_i).$$

Il en résulte que $T_Y X_\alpha$ converge vers $T_Y X$. Les espaces l et l^* étant localement convexes séparés, le graphe de T_Y est fermé.

Proposition 4.2. — *Soit l un espace L. C.-monotone tonnelé. L'ensemble $\tilde{l}$ est identique à l'ensemble l^* des suites réelles $Y=\{\alpha_k\}$ telles que, pour tout $X=\{x_k\}\in l$, $\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_k x_k$ converge.*

Soit $Y=\{\alpha_k\}\in l^*$. Le graphe de l'application T_Y définie dans le lemme 4.1 est fermé dans $l\times l^*$. L'espace l étant tonnelé par hypothèse, il résulte d'une généralisation du théorème du graphe fermé ([3]) que T_Y est continue. Donc, il existe $\lambda\in\Lambda$ et $a>0$ tels que pour tout $X\in l$

$$\operatorname{Sup}_i\left|\sum_{k=1}^{k=i}\alpha_k x_k\right|\leq a\,\lambda(X).$$

On en déduit que $\lambda'(Y)<+\infty$ et par conséquent $Y\in\tilde{l}$. L'inclusion $\tilde{l}\subset l^*$ résulte des définitions de $\tilde{l}$ et l^*.

5. On peut alors donner une condition simple de continuité de l'opérateur matriciel A sur certains espaces L. C.-monotones.

Proposition 5.1. — *Soit l un espace L. C.-monotone tonnelé et m un espace L. C.-monotone pleinement complet. Si l'opérateur A applique l dans m, il est continu.*

Pour tout $X\in l$, on a $AX=\{(X, A_j)\}$ avec $A_j=\{a_{ji}, i\in N\}$.

Soit $\{X_\alpha, \alpha\in\Gamma\}$ une suite généralisée de l convergeant vers $X\in l$ et pour laquelle $\{AX_\alpha\}$ converge vers $Z=\{z_j\}\in m$. L'espace m étant L. C.-monotone, il en résulte que, pour tout j, (X_α, A_j) converge vers z_j. L'opérateur A appliquant l dans m, il résulte de la proposition 4.2 que $A_j\in\tilde{l}$ et par conséquent, d'après la proposition 3.4, l'application $X\to(X, A_j)$ est une fonctionnelle linéaire continue sur l. Donc (X_α, A_j) converge vers (X, A_j) et le graphe de A est fermé dans $l\times m$. Il résulte de la généralisation du théorème du graphe fermé déjà indiquée que A est continu.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) Yu. I. Gribanov, *Izv. Vyss. Ucebn. Zaved. Matematika*, 4, n° 29, 1962, p. 38-48.
(2) G. Köthe, *Math. Zeit.*, 51, 1948, p. 317-345.
(3) A. P. et W. Robertson, *Proc. Glasgow. Math. Assoc.*, 3, 1956, p. 9-12.

(Service de Mathématiques pures de la Faculté des Sciences de Grenoble, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Erreur sur la transformée de Fourier en fonction du pas d'intégration arithmétique.* Note (*) de M. **Jacques Maurin**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Il est nécessaire, avant d'aborder le calcul arithmétique d'une transformée de Fourier, de choisir le pas d'intégration approprié à la précision désirée. La présente Note établit une borne rigoureuse de l'erreur due au caractère fini de ce pas. Cette borne peut permettre, dans le cas d'une fonction stationnaire à support tronqué, d'utiliser des pas beaucoup plus grands que ceux obtenus à partir d'un calcul classique.

Soit à approcher par la méthode de sommation des trapèzes la transformée de Fourier d'une fonction réelle univoque $u(t)$ prise sur un intervalle $[-(T/2), +(T/2)]$, $T > 0$, c'est-à-dire dont, en dehors de cet intervalle, on remplace les valeurs par 0 qu'elle soit ou non nulle.

Pour réserver la seconde possibilité, on désignera ci-dessous par $u_T(t)$ la fonction ainsi tronquée.

L'évaluation qui va être faite de l'approximation introduite par la méthode des trapèzes est basée sur la coïncidence, sur $]-(T/2), +(T/2)[$ ouvert, des trois fonctions suivantes : $u(t)$; $u_I(t)$ égale à $u(t)$ sur $]-(T/2), +(T/2)[$ ouvert, à $u\{\varepsilon[(T/2)-0]\}$ aux extrémités $\varepsilon(T/2)$ $(\varepsilon = \pm 1)$ et à 0 en dehors; $\tilde{u}(t)$ périodique de période T, égale à $u_T(t)$ sur $[-(T/2), +(T/2)]$ fermé.

Par hypothèse, $u_T(t) \in L[-(T/2), +(T/2)]$ fini et $\tilde{u}(t)$ est développable en série de Fourier

$$\tilde{u}(t) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \mathcal{C}_m e^{-2i\pi\frac{m}{T}t}, \qquad \mathcal{C}_m = \frac{1}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{+\frac{T}{2}} u_T(t)\, e^{2i\pi\frac{m}{T}t}\, dt. \tag{1}$$

En vertu du théorème d'échantillonnage dit de Shannon, il suffit ([1]) de calculer la transformée

$$\Phi_T(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} u_T(t)\, e^{2i\pi f t}\, dt \tag{2}$$

pour les fréquences $f = p/T$ (p entier).

L'approximation des trapèzes peut alors s'écrire

$$(3)\quad \left\{ \begin{aligned} &\overline{\overline{\Phi}}_T\left(\frac{p}{T}\right) = \sum_{n=-N}^{+N} u_T(n\,\delta t)\, e^{2i\pi\frac{p}{T}n\,\delta t}\,\delta t - (-1)^p \frac{\delta t}{2}\left[u\left(-\frac{T}{2}+0\right) + u\left(+\frac{T}{2}-0\right)\right], \\ &\qquad n \text{ entier}, \qquad \delta t = \frac{T}{2N}. \end{aligned} \right.$$

Quant à la somme $\sum_{n=-N}^{+N}$, elle s'écrit, en substituant (1) à $u_T(t)$ sur $[-(T/2), +(T/2)]$ et en permutant $\sum_n' \sum_m$ ce qui est permis en vertu des conditions posées :

$$(4)\qquad \sum = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{T}\Phi_T\left(\frac{m}{T}\right) \sum_{n=-N}^{+N} e^{2i\pi\frac{p-m}{T}n\delta t}\,dt.$$

Or, on voit aisément que

$$\sum_{n=-N}^{+N} e^{2i\pi\frac{p-m}{T}n\delta t} = (-1)^{p-m} + \delta_{p-m,2kN} \qquad (k \text{ entier, } \delta_{a,b} \text{ symbole de Kronecker}).$$

Transportée dans (4), cette expression donne, par $2N\delta t = T$:

$$(5)\qquad \sum = (-1)^p\,\delta t \sum_{m=-\infty}^{+\infty} (-1)^m \frac{1}{T}\Phi_T\left(\frac{m}{T}\right) + \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \Phi_T\left(\frac{p}{T} + \frac{k}{\delta t}\right).$$

Compte tenu de ce que $(-1)^m$ peut s'écrire $e^{-2i\pi(m/T)(T/2)}$, on voit par référence à (1), en vertu d'une propriété connue des séries de Fourier aux extrémités de la période fondamentale, que le premier terme au second membre de (5) devient

$$+(-1)^p\frac{\delta t}{2}\left[\tilde{u}\left(\frac{T}{2} - 0\right) + \tilde{u}\left(\frac{T}{2} + 0\right)\right];$$

ou encore, étant donné que $\tilde{u}[(T/2) + 0] = \tilde{u}[-(T/2) + 0]$ à cause de la périodicité de $\tilde{u}(t)$:

$$(6)\qquad +(-1)^p\frac{\delta t}{2}\left[u\left(-\frac{T}{2} + 0\right) + u\left(+\frac{T}{2} - 0\right)\right].$$

L'annulation du second terme de (3) par (6) ne laisse en conséquence subsister dans (3), en dissociant $k = 0$, que

$$(7)\qquad \overline{\overline{\Phi}}_T\left(\frac{p}{T}\right) = \Phi_T\left(\frac{p}{T}\right) + \left\{\sum_{k=1}^{-\infty} + \sum_{k=+1}^{+\infty}\right\}\left[\Phi_T\left(\frac{p}{T} + \frac{k}{\delta t}\right)\right],$$

ce qui par $\Delta\Phi = \overline{\overline{\Phi}}_T(p/T) - \Phi_T(p/T)$ donne dans le cas général l'erreur relative cherchée :

$$(8)\qquad \boxed{\frac{\Delta\Phi}{\Phi} = \frac{\left\{\sum_{k=-1}^{-\infty} + \sum_{k=+1}^{+\infty}\right\}\left[\Phi_T\left(\frac{p}{T} + \frac{k}{\delta t}\right)\right]}{\Phi_T\left(\frac{p}{T}\right)}.}$$

On voit que cette erreur est due aux fréquences élevées.

Il suffit donc de connaître une borne absolue des transformées à ces fréquences élevées pour borner cette erreur.

Il sera utile de toute façon que les fréquences parasites $(p/T) + (k/\delta t)$ soient toutes situées en dehors de la bande passante $[-(F/2, + (F/2)]$, ce qui est assuré si

(9)
$$\boxed{\delta t \leq \frac{1}{F}.}$$

Dans le cas où $u(t)$ est stationnaire du second ordre à spectre continu $\hat{\psi}(f)$, on démontre [2] que

$$|\Phi_T(f)| = T^{\frac{1}{2}}\psi_T^{\frac{1}{2}}(f), \qquad \psi_T(f) = \hat{\psi}(f) + \eta_T(f),$$
$$\forall f,\ \eta_T(f) \underset{T\to\infty}{\longrightarrow} 0, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \eta_T(f)\, df \underset{T\to\infty}{\longrightarrow} 0,$$

où

$$\psi_T(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_T(\tau)\, e^{2i\pi f\tau}\, dt, \qquad \rho_T(\tau) = \frac{1}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{+\frac{T}{2}} u_T(t)\, u_T(t-\tau)\, dt.$$

(8) donne alors

(10)
$$\boxed{\left|\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\right| \leq \frac{\left\{\sum_{k=-1}^{-\infty} + \sum_{k=+1}^{+\infty}\right\}\left[\psi_T^{\frac{1}{2}}\left(\frac{p}{T} + \frac{k}{\delta t}\right)\right]}{\psi_T^{\frac{1}{2}}\left(\frac{T}{p}\right)}.}$$

Si l'on sait que pour $T \geq T_0$ et $|f| \geq F/2$ on a $\psi_T(f) \leq K/|f|^n$ avec $n > 2$ (10) devient

$$\boxed{\left|\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\right| \leq \left[\frac{K}{\psi_T\left(\frac{p}{T}\right)}\right]^{\frac{1}{2}}\left\{\sum_{k=-1}^{-\infty} + \sum_{k=+1}^{+\infty}\right\}\left[\frac{1}{\left(\frac{p}{T} + \frac{k}{\delta t}\right)^{\frac{n}{2}}}\right]}$$

où le second membre converge.

Pour $n = 4$ et p/T voisin de 0 par exemple,

$$\left|\frac{\Delta\Phi}{\Phi}\right| \leq \left\{\left[\frac{K}{\psi_T(\varepsilon)}\right]^{\frac{1}{2}} 2\zeta(2)\right\}\delta t^2, \qquad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6},$$

$\zeta(s)$ fonction de Riemann.

Cette borne peut permettre dans le cas d'une fonction stationnaire à support tronqué d'utiliser des pas beaucoup plus grands que ceux obtenus par un calcul classique à partir du théorème de Bernstein [3].

(*) Séance du 22 mars 1965.

[1] *Voir* par exemple J. Arsac, *Transformation de Fourier et théorie des distributions*, p. 245-246, Dunod, Paris, 1961.

[2] J. Kampé de Fériet, *Sur l'analyse spectrale d'une fonction stationnaire en moyenne*, Coll. Intern. de Mécanique, Poitiers, 1950; 3, p. 317-335, P. S. T. Aé, Paris, 1951.

[3] *Cf.* J. Arsac, *op. cit.*, p. 234-237.

(24, *rue Jean-Richepin, Lozère-en-Palaiseau, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Généralisation de la définition et des propriétés des « spline fonctions ».* Note (*) de M. **Marc Atteia**, présentée par M. Jean Leray.

Étant donné deux espaces de Hilbert séparables X et Y et une application linéaire T de X sur Y, on détermine l'élément x appartenant à un sous-ensemble de X qui minimise $\|Tx\|_Y$ et certaines fonctionnelles qui approchent le mieux une fonctionnelle définie sur X.

Introduction. — Schoënberg (1) et De Boor (2) ont appelé « spline fonctions » de degré m ayant des nœuds aux points $x_1 < x_2 < \ldots < x_N$ les fonctions $f(x)$ telles que :

a. dans chaque intervalle $]-\infty, x_1[, [x_1, x_2[, \ldots, [x_N, +\infty[$ $f(x)$ est un polynome de degré m;

b. $f(x) \in C_{m-1}$.

De Boor a montré que parmi les fonctions dont la dérivée d'ordre k est de carré sommable sur $[a, b]$ et qui prennent des valeurs données en N points $x_1, \ldots, x_N (N \geq k)$, la spline fonction de degré $2k-1$ admettant les points $x_1, \ldots, x_N$ pour nœuds minimise $\int_a^b [f^{(k)}(x)]^2 \, dx$.

Schoënberg (3) a aussi vérifié que si l'on considère l'opération linéaire

$$\mathcal{L}f = \sum_{\nu=0}^{k-1} \int_a^b f^{(k)}(x) \, d\mu_\nu(x),$$

où $\mu_\nu(x)$ sont des fonctions à variation bornée sur $[a, b]$, la meilleure approximation de $\mathcal{L}f$, dans le sens défini par Sard (4), au moyen de combinaisons linéaires $\sum_{\nu=1}^{N} B_\nu f(x_\nu)$ est obtenue lorsque $B_\nu = \mathcal{L}\sigma_\nu$, σ_ν étant certaines spline-fonctions de base.

Dans ce qui suit, nous donnons une définition plus large des spline-fonctions.

1. 1° Soient X et Y deux espaces de Hilbert séparables, si $f, g \in X$ $(f, g)_X$ représentera le produit scalaire de ces deux éléments $\|f\|_X$ la norme de f. On notera 0_X l'élément neutre de X.

Dans la suite tout sous-espace linéaire fermé appartenant à X (ou Y) sera considéré comme un espace de Hilbert admettant la norme et le produit scalaire induits par ceux de X (ou Y).

Considérons une application linéaire continue T de X sur Y. Notons X_1 le noyau de T et X_2 le complémentaire orthogonal de X_1. $X = X_1 \oplus X_2$, où le symbole $\oplus$ désigne la somme directe de deux ensembles.

T étant continu, T* existe,

$$\forall x \in X \quad \text{et} \quad \forall y \in Y, \quad (Tx, y)_Y = (x, T^* y)_X.$$

T^* est linéaire continue et applique biunivoquement Y sur X_2.

Nous supposerons ci-dessous que X_1 est de dimension q. Considérons aussi N fonctionnelles linéaires continues k_μ définies sur X et linéairement indépendantes, N étant supérieur ou égal à q.

Les fonctionnelles k_μ engendrent un espace de Hilbert $K \subset X$. Notons Ψ son complémentaire orthogonal dans $X : X = K \oplus \Psi$. Nous supposerons que $\Psi \cap X_1 = 0_X$.

2° *Premier problème.* — Φ_α désignant l'ensemble des éléments $\varphi \in X$ tels que $(k_\mu, \varphi)_X = \alpha_\mu$, $1 \leqq \mu \leqq N$ (α_μ, nombres donnés) nous cherchons s'il existe un élément $\sigma \in \Phi_\alpha$ tel que

$$\| T\sigma \|_Y = \operatorname*{Min}_{\varphi \in \Phi_\alpha} \| T\varphi \|_Y.$$

Si $\{ s_\nu \}$ désigne la base de K telle que

$$(k_\mu, \sigma_\nu)_X = \delta_{\mu\nu} \qquad \text{et} \qquad s = \sum_{\mu=1}^{N} \alpha_\mu s_\mu, \qquad s \in \Phi_\alpha \cap K,$$

alors

$$\forall \varphi \in \Phi_\alpha, \qquad \varphi = s + \psi, \qquad \psi \in \Psi.$$

$T\Psi$ est un sous-espace linéaire fermé de Y.

En effet, considérons une suite $h_n \in T\Psi$ convergeant vers $h \in Y$:

$$h_n = T\psi_n, \qquad \psi_n \in \Psi.$$

Puisque T applique X sur Y il existe une suite d'éléments $x_n \in X$ qui converge vers $h = Tx$,

$$x_n = \psi_n + a_n, \qquad a_n \in X_1.$$

Puisque $\Psi \cap X_1 = 0_X$ et que X_1 est de dimension q, a_n converge vers un élément

$$a \in X_1, \qquad \psi_n \to x - a = \psi \in \Psi.$$

T étant continue, $h_n = T\psi_n$ tend vers $h = T\psi$.

$T\Phi_\alpha$ se déduit de $T\Psi$ par la translation d'amplitude Ts.

Si a est la projection de Ts sur $T\Psi$, il existe un élément unique $\psi_s \in \Psi$ tel que $T\psi_s = a$.

Posons $\sigma = s - \psi_s$, $\sigma \in \Phi_\alpha$. $T\sigma$ est la projection *unique de* 0_Y sur $T\Phi_\alpha$ et $\| T\sigma \|_Y = \operatorname*{Min}_{\varphi \in \Phi_\alpha} \| T\varphi \|_Y$.

Définition. — σ est appelée la « spline fonction » de Φ_α relative à T.

Spline fonctions de base. — Les vecteurs $\sigma_\mu = s_\mu - \psi_{s_\mu}$, $1 \leqq \mu \leqq N$ sont linéairement indépendants. En effet :

$$0_X = \sum_{\mu=1}^{N} \lambda_\mu \sigma_\mu = \sum_{\mu=1}^{N} \lambda_\mu s_\mu - \sum_{\mu=1}^{N} \lambda_\mu \psi_{s_\mu} \Rightarrow \sum_{\mu=1}^{N} \lambda_\mu s_\mu = 0_X \Rightarrow \lambda_\mu = 0, \quad \forall \mu.$$

Les vecteurs σ_μ engendrent un espace de Hilbert $S \subset X$ de dimension N.

THÉORÈME 1. — $\sigma = \sum_{\mu=1}^{N} \alpha_\mu \sigma_\mu$ *est l'élément unique de* Φ_α *tel que*

$$\| T\sigma \|_Y = \operatorname{Min}_{\varphi \in \Phi_\alpha} \| T\varphi \|_Y.$$

COROLLAIRE :

$$\forall f_1 \in X_1 \quad \sum_{\mu=1}^{N} (k_\mu, f_1)_X \sigma_\mu = f_1.$$

3° $$(T\sigma, T\psi)_Y = 0 \iff (T^*T\sigma, \psi)_X = 0 \Rightarrow T^*TS \subset K \cap X_2.$$

Inversement, si $T^* T\sigma_0 \in K \cap X_2$, *alors*

$$(T\sigma_0, T\psi)_Y = 0, \quad \forall \psi \in \Psi;$$

$$\| T\sigma_0 \|_Y = \operatorname{Min}_{\varphi \in \Phi_{\sigma_0}} \| T\varphi \|_Y, \qquad \Phi_{\sigma_0} = \{ \varphi \in X : (k_\mu, \varphi)_X = (k_\mu, \sigma_0)_X, \ 1 \leq \mu \leq N \}.$$

Donc

$$\sigma_0 = \sum_{\mu=1}^{N} (k_\mu, \sigma_0)_X \sigma_\mu \in S \qquad \text{et} \qquad T^*TS = K \cap X_2.$$

4° Étant donnée $f \in X$, considérons

$$\sigma = \sum_{\mu=1}^{N} \alpha_\mu \sigma_\mu, \qquad \text{où} \quad \alpha_\mu = (k_\mu, f)_X;$$

$$\| T\sigma \|_Y = \operatorname{Min}_{\varphi \in \Phi_f} \| T\varphi \|_Y, \qquad \Phi_f = \{ \varphi \in X : (k_\mu, \varphi)_X = (k_\mu, f)_X, \ 1 \leq \mu \leq N \},$$

$f - \sigma \in \Psi$. Or $\forall \sigma \in S$ $(T\sigma, T\psi)_Y = 0$, donc

$$(T(f - \sigma), T\sigma_\nu)_Y = 0, \quad \forall \nu;$$

et $\| T(f - \sigma) \|_Y = \operatorname{Min}_{\rho \in S} \| T(f - \rho) \|_Y$.

2. *Deuxième problème.* — h étant un élément quelconque de X on veut l'approcher par un élément $k = \sum_{\mu=1}^{N} A_\mu k_\mu$ tel que $e = h - k$ vérifie $(e, f_1)_X = 0$, $\forall f_1 \in X_1$, c'est-à-dire que $e \in X_2$, $\forall f \in X$ $(e, f)_X = (g, Tf)_Y$, avec $e = T^* g$.

Nous cherchons la meilleure approximation de h si elle existe, c'est-à-dire le vecteur k tel que $\| g \|_Y$ soit minimal.

Puisque $e = h - \sum_{\mu=1}^{N} A_\mu k_\mu \in X_2$, e parcourt l'intersection de $h - K$, avec X_2 et g décrit un translaté de $(T^*)^{-1}(K \cap X_2)$, c'est-à-dire un translaté de TS.

Pour que $\| g \|_Y$ soit minimal, il faut et il suffit que g soit orthogonal à TS, c'est-à-dire que e soit orthogonal à S. Pour cela, il faut et il suffit que $(e, \sigma_\nu)_X = 0$, $\forall \nu$, c'est-à-dire que

$$\left(h - \sum_{\mu=1}^{N} A_\mu k_\mu, \sigma_\nu \right)_X = (h, \sigma_\nu)_X - A_\nu = 0, \quad \forall \nu.$$

THÉORÈME 2. — *Parmi tous les coefficients* A_μ *tels que* $e \in X_2$, *les coefficients* $A_\mu = (h, \sigma_\mu)_X$ *sont les seuls à minimiser* $\| g \|_Y$.

3. *Application.* — Nous appellerons $H_q[0, 1]$ l'ensemble des fonctions à valeurs réelles définies sur $[0, 1]$ admettant des dérivées continues jusqu'à l'ordre $q-1$ et dont la dérivée d'ordre q appartient à $\mathcal{L}^2[0, 1]$.

Cet ensemble est un espace de Hilbert avec pour produit scalaire

$$(f, g)_q = \sum_{k=0}^{q} \int_0^1 f^{(k)}(x)\, g^{(k)}(x)\, dx$$

et pour norme $\|f\|_q = \sqrt{(f, f)_q}$. $H_0[0,1] = \mathcal{L}^2[0,1]$.

Posons $H_q[0,1] = X$ et $H_0[0,1] = Y$.

Avec les notations du paragraphe 2, appelons L la restriction de T à X_2. L^{-1} existe et elle est continue.

L'application

$$g \in H_0[0, 1] \to (L^{-1}g)(x) = f_2(x) \in R, \qquad \text{où } f_2 \in X_2$$

est une fonctionnelle linéaire continue définie sur $H_0[0, 1]$

$$\exists G_x \in H_0[0, 1] \qquad \text{tel que } f_2(x) = (G_x, L f_2)_0.$$

Nous savons, de plus,

$$k_\mu = k_{\mu,1} + k_{\mu,2}, \qquad k_{\mu,1} \in X_1, \qquad k_{\mu,2} \in X_2.$$

Posons

$$k_{\mu,2} = T^* \gamma_\mu, \qquad \gamma_\mu \in H_0[0, 1];$$

$$T^* T \sigma \in K \cap X_2 \;\Rightarrow\; T\sigma = \sum_{\mu=1}^{N} \lambda_\mu \gamma_\mu, \qquad \text{avec } \sum_{\mu=1}^{N} \lambda_\mu k_{\mu,1} = 0_X.$$

D'où

$$\boxed{\begin{gathered} \sigma(x) = \sigma_1(x) + \sum_{\mu=1}^{N} (G_x, \gamma_\mu)_0; \\ \sigma_1 \in X_1 \quad \sum_{\mu=1}^{N} \lambda_\mu k_{\mu,1} = 0_X. \end{gathered}}$$

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) I. J. SCHOËNBERG, *Quart. Appl. Math.*, 4, 1946, p. 45-99.

(2) C. DE BOOR, *J. Math. Mech.*, 12, 1963, p. 747-750.

(3) I. J. SCHOËNBERG, *Akad. Van Wetenschappen, Proceedings*, série A, 67, 1964, p. 155-163.

(4) SARD, *Amer. Math. Soc.*, 1963, p. 36.

(*Institut de Mathématiques appliquées. Saint-Martin-d'Hères*, 38.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Fonctions aléatoires normales de deux variables presque sûrement à échantillons continûment dérivables.* Note (*) de M. **Jean Delporte**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Caractérisation des fonctions de deux variables continûment dérivables par rapport à une variable sur $\Delta = [0, 1] \times [0, 1]$, d'après leurs valeurs sur l'ensemble dyadique $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$; construction de f. a. n. ([1]) de deux variables p. s. ([1]) à échantillons continûment dérivables par rapport à une variable sur Δ ([2]).

1. Nous avons prouvé ([6]) que toute fonction $x(t, s)$ continue sur Δ est limite d'une suite uniformément convergente de sommes de Schauder :

$$x_{m,n} = \sum_{i=-1}^{m} \sum_{j=-1}^{n} \eta_{ij} e_i(t)\, e_j(s), \tag{1.1}$$

où les coefficients η_{ij} ne dépendent que des valeurs de x sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$. De même ([7]), si x a une dérivée seconde $\partial^2 x/\partial t \partial s$ continue sur Δ, celle-ci est limite uniforme de ses sommes de Haar

$$y_{m,n} = \sum_{i=0}^{m} \sum_{j=0}^{n} \gamma_{ij} h_i(t)\, h_j(s). \tag{1.2}$$

Nous allons prouver de même que si x est continûment dérivable en s sur Δ, sa dérivée est limite uniforme de sommes

$$z_{m,n} = \sum_{i=-1}^{m} \sum_{j=0}^{n} \zeta_{ij} e_i(t)\, h_j(s). \tag{1.3}$$

Auparavant, nous énonçons une propriété des fonctions $e_m(t)\, h_n(s)$ qui transpose les résultats de J. Schauder ([11]).

Désignons par $E^{(p)}(\Delta)$ $(p \geq 1)$, l'espace vectoriel des fonctions z mesurables sur Δ, de $p^{\text{ième}}$ puissance sommable en s sur $[0, 1]$ pour tout t et continues en moyenne d'ordre p par rapport à la variable t sur $[0, 1]$. $E^{(p)}(\Delta)$ est alors un espace de Banach si sa norme est définie par

$$\| z \| = \sup_{t \in [0,1]} \left[\int_0^1 | z(t, s) |^p \, ds \right]^{\frac{1}{p}}.$$

Utilisant les méthodes de ([6]) et ([7]), on en déduit le théorème suivant :

Théorème 1.1. — *Les fonctions $e_m(t)\, h_n(s)$ constituent une base monotone* ([4]) *de $E^{(p)}(\Delta)$; autrement dit, si $z \in E^{(p)}(\Delta)$, il existe une suite unique $\{\zeta_{mn}\}$ telle que, $z_{m,n}$ étant définie comme en 1.3 on ait*

$$\lim_{m \text{ et } n \to +\infty} \| z - z_{m,n} \| = 0;$$

de plus, $\| z_{m,n} \|$ croît avec les entiers m et n.

2. Soit $x(t, s)$ une fonction continue sur Δ; d'après ([6]), la suite $x_{m,n}$ définie par (1.1) converge uniformément vers x; de plus, si $m = 2^{q-1} + p$, $n = 2^{q'-1} + p'$, où $0 \leqq p < 2^{q-1}$ et $0 \leqq p' < 2^{q'-1}$, q et $q' \geqq 1$, si $\zeta_{m,0} = \eta_{m,0}$ pour $m \geqq -1$ et $\zeta_{m,n} = 2^{(q'+1)/2}\,\eta_{m,n}$ pour $n \geqq 1$, alors la somme $z_{m,n}$ définie en (1.3) est dérivée partielle en s de $x_{m,n}$ pour $s \neq t_1, t_2, \ldots, t_n$.

De la représentation de $x_{m,n}$ donnée dans ([6]), on déduit que les sommes $z_{m,n}$ possèdent à la fois les propriétés des sommes de Haar et de Schauder; plus précisément :

Lemme 2.1. — *Si* $\{\tau_i\}$ *et* $\{\sigma_j\}$ $(i = 0, 1, \ldots, k;\ j = 0, 1, \ldots, h)$ *désignent les subdivisions dyadiques de* $[0, 1]$ *induites par* m *et* n, *alors, pour* $\tau_i \leqq t \leqq \tau_{i+1}$ *et* $\sigma_j \leqq s \leqq \sigma_{j+1}$, $z_{m,n}$ *est représentée par une portion de plan parallèle à l'axe des* s, *de sommets* $(\tau_i, \sigma_j, \alpha_{ij})$, $(\tau_i, \sigma_{j+1}, \alpha_{ij})$, $(\tau_{i+1}, \sigma_j, \alpha_{i+1,j})$ *et* $(\tau_{i+1}, \sigma_{j+1}, \alpha_{i+1,j})$, *où*

$$\alpha_{ij} = \frac{x(\tau_i, \sigma_{j+1}) - x(\tau_i, \sigma_j)}{\sigma_{j+1} - \sigma_j}.$$

Lemme 2.2 :

$$\| z_{m,n} \| = \sup_{i,j} | \alpha_{i,j} | \quad ([3]);$$

$$\| z_{m,n}(t, s+0) - z_{m,n}(t, s-0) \| = \sup_{0 \leqq i \leqq k-1,\ 1 \leqq j \leqq h-1} | \alpha_{i,j} - \alpha_{i,j-1} |.$$

Lemme 2.3. — $\| z_{m,n} \|$ *croît avec les indices* m *et* n.

3. Posant alors $Z_n = z_{n,n}$ et reprenant les méthodes de (5), (6) et (7) on en déduit les résultats suivants :

Théorème 3.1. — $x(t, s)$ *définie sur* $\mathcal{O} \times \mathcal{O}$ *y est uniformément continue et telle que son extension continue à* Δ *ait une dérivée continue en* s (*propriété notée* C^1) *si et seulement si*

$$\lim_{n \text{ et } k \to +\infty} \| Z_{n+k} - Z_n \| = 0 \qquad \text{et} \qquad \lim_{n \to +\infty} \| Z_n(t, s+0) - Z_n(t, s-0) \| = 0.$$

Vu le lemme 2.3, on peut utiliser ici encore les méthodes de [([5]), p. 114-115 et 121-130]; désignant par $\{q_k\}$ une suite croissante d'entiers positifs, nous posons

$$C'_{q_0} = \| Z_{2^{q_0}-1} \|; \qquad C'_{q_{k+1}} = \| Z_{2^{q_{k+1}}-1} - Z_{2^{q_k}-1} \|; \qquad t'_{k,p} = \frac{p}{2^{q_k}};$$

$$t''_{k,p,l} = \frac{p}{2^{q_k}} + \frac{l}{2^{q_{k+1}}};$$

$$\begin{aligned} D'_{q_k} &= \| Z_{2^{q_k}-1}(t, s+0) - Z_{2^{q_k}-1}(t, s-0) \| \\ &= \sup_{\substack{0 \leqq p \leqq 2^{q_k} \\ 1 \leqq p' \leqq 2^{q_k}-1}} | x(t'_{k,p}, t'_{k,p'+1}) - 2\,x(t'_{k,p}, t'_{k,p'}) + x(t'_{k,p}, t'_{k,p'-1}) |; \end{aligned}$$

$$C''_{q_k} = \sup_{p,l,p',l'} \left| 2^{q_{k+1}}[x(t''_{k,p,l}, t''_{k,p',l'+1}) - x(t''_{k,p,l}, t''_{k,p',l'})] - 2^{q_k}[x(t'_{k,p}, t'_{k,p'+1}) - x(t'_{k,p}, t'_{k,p'})] \right|,$$

où les entiers p, p', l et l' sont tels que les points intervenant dans le calcul de C''_{q_k} appartiennent à Δ; D'_{q_k} est alors supremum de $2^{2q_k} - 1$ termes

et C''_{q_k} de n_k termes, n_k étant compris entre $2^{2q_{k+1}}$ et $2^{2q_{k+1}+1}$. On obtient alors le théorème suivant :

THÉORÈME 3.2. — *La fonction $x(t, s)$ possède la propriété* C^1 *si et seulement s'il existe une suite* $\{q_k\}$ *telle que* $\sum_{k=0}^{\infty} C'_{q_k} < +\infty$ (*ou équivalemment* $\sum_{k=0}^{\infty} C''_{q_k} < +\infty$) *et* $\sum_{k=0}^{\infty} D'_{q_k} < +\infty$.

4. Soit $x(t, s, \omega)$ une f. a. n. [1] de deux variables, d. e. m. [1] nulle, de covariance continue $\Gamma(t, s, t', s') = E[x(t, s, \omega)\, x(t', s', \omega)]$; les v. a. n. [1] $x(t_m, t_n, \omega)$, où $(t_m, t_n) \in \mathcal{D} \times \mathcal{D}$, permettent de construire la suite de sommes $\{x_{m,n}(t, s, \omega)\}$ et $\{z_{m,n}(t, s, \omega)\}$. Définissant alors p, l, p', l', comme lors du calcul de C''_{q_k}, nous posons

$$M'_{q_k} = \sup_{p,l,p',l'} E^{\frac{1}{2}} | 2^{q_{k+1}} [x(t''_{k,p,l}, t''_{k,p',l'+1}, \omega) - x(t''_{k,p,l}, t''_{k,p',l'}, \omega)]$$
$$- 2^{q_k} [x(t'_{k,p}, t'_{k,p'+1}, \omega) - x(t'_{k,p}, t'_{k,p'}, \omega)] |^2;$$

$$N'_{q_k} = \sup_{\substack{0 \leq p \leq 2^{q_k} \\ 1 \leq p' \leq 2^{q_k}-1}} 2^{q_k} E^{\frac{1}{2}} | x(t'_{k,p}, t'_{k,p'+1}, \omega) - 2\, x(t'_{k,p}, t'_{k,p'}, \omega) + x(t'_{k,p}, t'_{k,p'-1}, \omega) |^2.$$

Utilisant l'inégalité (3.5.2.A) de [(5), p. 154], on en déduit que

$$E[C''_{q_k}(\omega)] \leq K \sqrt{q_{k+1}}\, M'_{q_k}; \qquad E[D'_{q_k}(\omega)] \leq K \sqrt{q_k}\, N'_{q_k}.$$

Utilisant le critère bien connu [(8), p. 132 et (9), p. 173] et le théorème 3.2, on déduit le théorème suivant :

THÉORÈME 4.1. — *Si la covariance* $\Gamma(t, s, t', s')$ *est telle que*

$$\sum_{k=0}^{+\infty} \sqrt{q_{k+1}}\, M'_{q_k} < +\infty \qquad \text{et} \qquad \sum_{k=0}^{+\infty} \sqrt{q_k}\, N'_{q_k} < +\infty,$$

alors, p. s., chaque échantillon de la version séparable de $x(t, s, \omega)$ possède la propriété C^1.

Utilisant la suite $q_k = 2^k$, on vérifie que le théorème précédent s'applique si, pour $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 \leq t_1 + h'$ et $|h|$ et $|h'| \leq \delta$,

$$E^{\frac{1}{2}} \left[\frac{x(t+h, t_4, \omega) - x(t+h, t_1, \omega)}{t_4 - t_1} - \frac{x(t, t_3, \omega) - x(t, t_2, \omega)}{t_3 - t_2} \right]^2 = O(|\log|\delta||^{-1-\varepsilon}).$$

On peut alors prouver que ceci équivaut à supposer que

$$\Gamma_1(t, s, t', s') = \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial s\, \partial s'}$$

existe, est continue et telle que

$$\gamma_1(t+h, s+h', t, s) = \Gamma_1(t+h, s+h', t+h, s+h') - 2\,\Gamma_1(t+h, s+h', t, s)$$
$$+ \Gamma_1(t, s, t, s) = O(|\log|\delta||^{-1-\varepsilon})$$

si $|h|$ et $|h'| \leq \delta$.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) Les notations et abréviations utilisées ici sont celles de (5), (6) et (7); en particulier, nous notons : p. s., presque sûrement; v. a. n., variable aléatoire normale; e. m., espérance mathématique; f. a. n., fonction aléatoire normale.

(2) Nous reprenons ici la terminologie de M. Loève (9), p. 501 et J. Neveu (10), p. 88.

(3) La norme utilisée dans ce qui suit est celle de la convergence uniforme.

(4) M. M. Day, *Normed Linear Spaces*, Springer Verlag, Berlin, 1962, p. 67.

(5) J. Delporte, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1, n° 2, 1964, p. 111-215.

(6) J. Delporte, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 977 et 1471.

(7) J. Delporte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2701.

(8) J. Kampé de Fériet, *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 97-163.

(9) M. Loève, *Probability Theory*, 3e éd., New-York, 1963.

(10) A. Neveu, *Bases mathématiques du Calcul des probabilités*, Masson, Paris, 1964.

(11) J. Schauder, *Math. Z.*, 26, 1927, p. 47-65 et 28, 1928, p. 317-320.

(*I. S. E. N.*, 3, *rue François Baës, Lille, Nord.*)

RECHERCHE OPÉRATIONNELLE. — *Sur certains processus markoviens en sciences humaines.* Note (*) de M. **Hervé Raynaud**, présentée par M. André Lichnerowicz.

— Soit un ensemble dénombrable, appelé population, d'éléments a_n ($n \in N^+$), appelés agents;

— Soit un ensemble $\mathcal{E}$.

On appellera *contrainte exogène de la population* une fonction φ sur t (réel positif) dont les réalisations sont des fonctions $t \to E_t$ (E_t étant une partie de $\mathcal{E}$), E_0 étant une partie donnée de $\mathcal{E}$.

Dans ces conditions, l'état de l'agent a_n sera repéré au temps t par $e_n(t) \subset E_t$, l'état de la population au temps t sera repéré par $e(t) \subset E_t^{N^+}$. Les a_n peuvent prendre des décisions de changement d'état. Quand t varie, si l'agent a_n ne prend pas de décision, il est soumis à la seule contrainte exogène et $\underset{t'>t}{e_n(t')} = E_{t'} \cap e_n(t)$.

On appellera *contrainte endogène de la population* (ou processus de décision), le processus de changement d'état des agents en dehors de la contrainte exogène, tel que :

1° Les époques de décision de l'agent a_n sont données par un processus $\varphi_n(t)$ connu;

2° Soit τ_n une telle époque de décision. L'état de la population étant presque sûrement défini (grâce à des conditions convenables sur φ et φ_n), on aura :

$$\Pr\left\{ \lim_{\substack{d\tau_n > 0 \\ d\tau_n \to 0}} e_n(\tau_n + d\tau_n) = \varepsilon'_n(\tau_n) \,\middle|\, e(\tau_n) = \varepsilon(\tau_n) \right\} = P_n(\varepsilon(\tau_n), \varepsilon'_n(\tau_n)),$$

où $\varepsilon'_n(\tau_n) \subset E_{\tau_n}$, $\varepsilon(\tau_n) \subset E_{\tau_n}^{N^+}$ et $P_n =$ une application donnée de $E_{\tau_n}^{N^+} \times E_{\tau_n}$ dans $[0, 1]$.

3° $e_n(0)$, état de a_n à l'origine des temps est connu.

On se propose d'étudier, dans certains cas particuliers, des aspects de la fonction aléatoire dont les réalisations représentent les évolutions possibles de l'état de la population.

1. $\mathcal{E} =$ un ensemble de r suites u_i^j ($r \in N^+$; $j = 1, 2, \ldots, r$). $E_t =$ un ensemble de r éléments de $\mathcal{E}$ pris à raison de un par suite de $\mathcal{E}$. Si $u_i^j \in E_t$, il sera remplacé par u_{i+1}^j à une époque ultérieure fixée par un processus de Poisson généralisé ψ^j. φ_n est également un processus de Poisson généralisé. Enfin, P_n est soumis à chaque instant aux conditions suivantes :

1° $$P_n(\varepsilon, \varepsilon'_n) = P_n(\varepsilon_n, \varepsilon'_n);$$

2° $$\begin{cases} P_n(\varepsilon_n, \varepsilon'_n) \geq k > 0 & \text{si } \varepsilon_n \neq \varepsilon'_n, \quad \varepsilon_n \neq E, \quad \varepsilon'_n = \varepsilon_n \cup \alpha^j \ (\alpha^j \in E, \ \alpha^j \cap \varepsilon_n = \emptyset), \\ = 1 & \text{si } \varepsilon_n = \varepsilon'_n = E, \\ = 0 & \text{dans tous les autres cas.} \end{cases}$$

Si l'agent a_n passe ainsi de ε_n à $\varepsilon_n \cup \alpha^j$, on dira qu'il prend la décision α^j.

Dans ces conditions, on peut calculer dans le cadre de la théorie des files d'attentes — et avec des hypothèses un peu plus restrictives — la probabilité pour qu'un agent quelconque prenne une certaine décision u_i^j en fonction du temps qui sépare cette éventuelle prise de décision du temps d'entrée de u_i^j dans E_l.

Cette probabilité passe par un maximum à une époque voisine du temps d'entrée de u_i^j dans E_l.

Si l'on suppose qu'on peut agir sur un processus ψ^l de façon à déterminer les époques de renouvellement des u_i^l, si les ψ^j, $j \neq l$, sont des processus de Poisson indépendants de paramètre λ, les φ_n des processus de Poisson indépendants de paramètre μ et si $P_n(\varepsilon_n, \varepsilon'_n) = 1/\text{card } E - \text{card } \varepsilon_n$ dans le cas $\{\varepsilon_n \neq \varepsilon'_n, \varepsilon_n \neq E, \varepsilon'_n = \varepsilon_n \cup \alpha^j\}$, on obtiendra par exemple la stratégie qui fait passer par un maximum l'espérance mathématique du nombre d'agents prenant les décisions α^l en espaçant les renouvellements des u_i^l par une durée constante x, seule solution positive de l'équation :

$$x\,e^{-\nu x}(1 - e^{-\lambda x}) = \int_0^x e^{-\nu t}(1 - e^{-\lambda t})\,dt,$$

avec

$$\nu = \frac{\mu}{r} \sum_{i=1}^{r} \frac{i\left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^i \frac{r!}{(r-i)!}}{\sum_0^r \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^j \frac{r!}{(r-j)!}}.$$

2. En vue de développements ultérieurs, on s'intéresse à une propriété instantanée de la population. $E_l \equiv E \equiv R^2$, $e_n =$ un point de R^2 muni de sa métrique naturelle. Tous les e_n suivent une même loi de Gauss. Tous les e_n sont représentés sur un même plan.

Après avoir remarqué que la loi de Gauss uniforme en θ est la *seule* loi résultant du tirage au hasard successivement de l'abscisse et de l'ordonnée du point, ou de l'angle polaire et du rayon vecteur, on peut réunir les résultats de Renyi et Sulanke (1) et Geffroy (2) : L'espérance mathématique du nombre de côtés de l'enveloppe convexe des e_n quand $n \to +\infty$ voit son ordre de grandeur très perturbé par la présence de quelques points extrêmes. On peut alors définir une région de R^2 qu'on appelle enveloppe convexe au sens de Geffroy, et s'intéresser à l'enveloppe convexe du nuage des e_n à l'intérieur de cette région. C'est la seule enveloppe convexe utile pour un grand nombre d'applications.

Considérons maintenant $e_1, e_2, \ldots, e_n$ comme les n premiers points d'un processus de branchement dans le plan tel qu'un point M quelconque du processus ait, entre les instants t et $t + dt$, une probabilité indépendante de son passé et égale à $\alpha f(r)\,dt\,dr\,d\theta$ de donner naissance à un nouveau point M′ du processus situé dans l'élément de surface $((r, r + dr)$,

$(\theta, \theta + d\theta)$ (α = constante positive, $r = |\overrightarrow{M'M}|$, $\theta = (\vec{X}, \overrightarrow{MM'})$, $f(r)$ satisfaisant à des conditions de régularité et de décroissance). On a alors le :

Lemme. — *Le vecteur joignant l'origine au $n^{ième}$ point d'un tel processus peut être considéré comme la somme de n vecteurs aléatoires indépendants uniformément décroissants en probabilité.*

On est donc dans le domaine d'application du théorème de Lyapounov et l'on pourra parler d'enveloppe convexe au sens de Geffroy du nuage des e_n.

3. On suppose que $p(\varepsilon_n(\tau_n), \varepsilon_p(\tau_n)) = \Pr\{P_n(\varepsilon(\tau_n), \varepsilon'_n(\tau_n))$ dépend de $\varepsilon_p(\tau_n)\}$, et que $p(\varepsilon_n(\tau_n), \varepsilon_p(\tau_n)) = p(\varepsilon_p(\tau_n), \varepsilon_n(\tau_n))$, p, application connue de $E \times E \to [0,1]$.

Si $P_n(\varepsilon(\tau_n), \varepsilon'_n(\tau_n))$ dépend de $\varepsilon_p(\tau_n)$, on dit que a_p influence a_n ou que a_n influence a_p. On a alors le :

Théorème. — *Si* E *est un espace euclidien,*
si μ *est une mesure positive absolument continue par rapport à la mesure de Lebesgue et telle que l'espérance du nombre de points situés dans* $e \subset E$ *soit égale à* $\mu(e)$,
si p *est* μ*-intégrable :*
alors le nombre d'agents qui influencent un agent donné repéré par x *suit une loi de Poisson de paramètre* $\int_E p(x, y)\, d\mu(y)$.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) Renyi-Sulanke, *Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und Verwandte gebiete*, 2, H. 1, 1963, p. 75.

(2) J. Geffroy, *Publications de l'I. S. U. P.*, 8, fasc. 1, 1959.

(*Fondation suisse,*
7 K, *boulevard Jourdan, Paris,* 14e.)

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques dans le cas d'une cheminée d'équilibre déversante à étranglement avec débit d'apport sous l'étranglement.* Note (*) de M. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie.

Étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal dans le cas d'une cheminée déversante à étranglement recueillant un apport direct de débit sous l'étranglement.

Dans une Note récente [1] nous avons étudié les manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal, en tenant compte des pertes de charge, dans le cas d'une cheminée d'équilibre déversante recueillant directement un débit d'apport

$$Q_a = f W_a = F V_a$$

en supposant la longueur du seuil infinie.

Nous considérons maintenant le cas où la chambre comporte un étranglement inférieur donnant une perte de charge $R_0 = r_0 Z_*$ pour le débit Q_0 et nous supposons que le débit d'apport Q_a est injecté dans la chambre au-dessous de l'étranglement.

Bien qu'en toute rigueur, les conditions du déversement maximal ne correspondent pas exactement au même programme de manœuvre, qu'en l'absence d'étranglement, nous négligeons cet élément en première approximation et nous suivons le même cycle d'opérations que précédemment.

Les notations demeurent celles de notre Note précédente.

1. Le débit des turbines étant nul, nous prenons comme instant initial la fin du déversement; on a alors

$$(1)\qquad \begin{cases} v\dfrac{dv}{dz} + z - p - r = 0 \qquad \text{ou} \qquad \dfrac{dv}{dz} = -\dfrac{z-p-r}{v}; \\ w = v - v_a, \qquad p = p_0(v - v_a)^2, \qquad r = r_0 v^2. \end{cases}$$

Les conditions initiales

$$z = a, \qquad w = -v_a, \qquad v = 0, \qquad \frac{dv}{dz} = \infty$$

montrent que la courbe (z, v) part du point $A_0(a, 0)$ de l'axe des z, avec une tangente verticale.

Le rayon de courbure en A_0 a pour valeur

$$\rho_0 = |z - p - r| = a'_0 A_0.$$

Le point a'_0 d'intersection avec Oz de la parabole $P + R$ d'équation

$$z = p_0(v - v_a)^2 + r_0 v^2$$

est le centre de courbure en A_0.

Le procédé classique de construction des normales utilise la parabole P + R. Il permet de tracer la courbe (z, v) jusqu'à son intersection A_1 avec la parabole P + R. En A_1, on a

$$z = p + r, \qquad \frac{dv}{dz} = 0.$$

La tangente est horizontale : v et w sont maximaux en valeur absolue et w est dirigée vers le réservoir amont.

2. A cet instant t_1 le débit des turbines passe de o à Q_0. Le point de fonctionnement tombe de A_1 (z_1, v_1) en A'_1 $(z'_1 = z'_1, v'_1 = v_1 - 1)$.

Dans les équations (1), les expressions de w et p deviennent

$$w = v - v_a + 1, \qquad p = p_0 (v - v_a + 1)^2.$$

La parabole des normales est maintenant $P' + R$ d'équation

$$z = p_0 (v - v_a + 1)^2 + r_0 v^2.$$

Elle permet de tracer la normale $A'_1 a'_1$ en A_1, le point a'_1 étant la projection sur Oz du point où l'horizontale de A'_1 rencontre la parabole $P' + R$.

Le rayon de courbure en A'_1 s'obtient en remplaçant dans la valeur de

$$\rho = \frac{[v^2 + (z - p - r)^2]^{\frac{3}{2}}}{|(z - p - r)^2 + v^2 + 2v(z - p - r)[p_0(v - v_a + 1) + r_0 v]|},$$

z et v par les coordonnées z'_1 et v'_1 de A'_1.

La construction de la courbe (z, ρ) se poursuit jusqu'au point A''_1 d'ordonnée $\rho''_1 = \rho_a - 1$ au-dessus duquel ϖ devient positif, ce qui donne aux équations la forme suivante :

$$\rho \frac{d\rho}{dz} + z + p - r = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{d\rho}{dz} = -\frac{z + p - r}{\rho};$$

$$\varpi = \rho - \rho_a + 1, \qquad p = p_0 (\rho - \rho_a + 1)^2, \qquad r = r_0 \rho^2.$$

La parabole de construction est maintenant $R - P'$ d'équation

$$z = -p_0 (\rho - \rho_a + 1)^2 + r_0 \rho^2.$$

La courbe (z, ρ) coupe à angle droit l'axe des z en A'''_1, où le centre de courbure est $a'''_1(-p_0(1 - \rho_a)^2, 0)$ point de rencontre de Oz et $R - P'$.

Au-dessus de A'''_1, ρ est positif et l'on a

$$\rho \frac{d\rho}{dz} + z + p + r = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{d\rho}{dz} = -\frac{z + p + r}{\rho};$$

$$\varpi = \rho - \rho'_a + 1, \qquad p = p_0 (\rho - \rho_a + 1)^2, \qquad r = r_0 \rho^2.$$

La parabole de construction devient $-P' - R$ d'équation

$$z = -p_0 (\rho - \rho_a + 1)^2 - r_0 \rho^2.$$

En $A_2(z_2, \rho_2)$, la courbe (z, ρ) coupe la parabole $-P' - R$ la tangente est horizontale, ρ et ϖ sont maximaux.

3. Le débit des turbines passe instanément de Q_0 à 0, ce qui fait sauter le point de fonctionnement en $A'_2(z'_2 = z_2, \rho'_2 = \rho_2 + 1)$, les équations deviennent :

$$\rho \frac{d\rho}{dz} + z + p + r = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{d\rho}{dz} = -\frac{z + p + r}{\rho};$$

$$\varpi = \rho - \rho_a, \qquad p = p_0 (\rho - \rho_a)^2, \qquad r = r_0 \rho^2.$$

La parabole utilisée est $-P - R$, d'équation

$$z = -p_0 (\rho - \rho_a)^2 - r_0 \rho^2.$$

Elle fournit la normale $A'_2 a'_2$ en A'_2, où le rayon de courbure a pour valeur

$$\frac{[\rho'^2_2 + (z'_2 + p'_2 + r'_2)^2]^{\frac{3}{2}}}{|(z'_2 + p'_2 + r'_2)^2 + \rho'^2_2 - 2\rho'_2 (z'_2 + p'_2 + r'_2) [p_0 (\rho'_2 - \rho_a) + r_0 \rho'_2]|}$$

On construit la courbe (z, ρ) jusqu'au point $A_3(a, \rho_3)$, où le seuil déversant est atteint.

Le débit provenant du canal d'amenée est alors

$$Q_3 = \varpi_3 Q_0 = (\rho_3 - \rho_a) Q_0.$$

Le débit déversant initial a donc pour valeur

$$Q_a + Q_3 = \rho_3 Q_0.$$

4. Nous avons montré, dans une étude précédente [2] que si la condition de non-déversement à l'arrêt est remplie

$$Q_a < Q_0 \sqrt{\frac{A}{P_0}},$$

ce que nous supposons, la durée θ' de la première partie du déversement ($w > 0$) et le volume déversé correspondant Ω'_d sont donnés par

$$\theta' = \mathrm{T}' \operatorname{arc\,tg} \frac{(\mathrm{P}_0 + \mathrm{R}_0)\,\mathrm{Q}_3\sqrt{\Delta'}}{\Delta' + \mu \mathrm{R}_0 \mathrm{Q}_a},$$

avec

$$\Delta' = (\mathrm{P}_0 + \mathrm{R}_0)\,\mathrm{A}\mathrm{Q}_0^2 + \mathrm{P}_0\mathrm{R}_0\mathrm{Q}_a^2,$$

$$\mathrm{T}' = \frac{\mathrm{L}\mathrm{Q}_0^2}{gf\sqrt{\Delta'}},$$

$$\mu = (\mathrm{P}_0 + \mathrm{R}_0)\,\mathrm{Q}_3 + \mathrm{R}_0\mathrm{Q}_a$$

$$\Omega'_d = \frac{1}{\mathrm{R}_0 + \mathrm{P}_0}\left[\frac{\mathrm{L}\mathrm{Q}_0^2}{gf}\,\mathrm{Log}\left(\frac{\sqrt{\Delta'} + u\mu'}{\sqrt{\Delta'(1 + u'^2)}}\right)\mathrm{P}_0\mathrm{Q}_a\theta'\right],$$

avec

$$u' \frac{(\mathrm{P}_0 + \mathrm{R}_0)\,\mathrm{Q}_3\sqrt{\Delta'}}{\Delta' + \mu \mathrm{R}_0 \mathrm{Q}_a}.$$

La durée θ'' de la deuxième partie du déversement ($w < 0$) et le volume déversé correspondant Ω''_d sont donnés par trois expressions différentes suivant les valeurs comparées de Q_a^2 et de $\mathrm{E} = (1/\mathrm{P}_0 - 1/\mathrm{R}_0)\,\mathrm{A}\mathrm{Q}_0^2$.

Premier cas : $\mathrm{Q}_a^2 > \mathrm{E}$:

$$\theta'' = \frac{\mathrm{T}''}{2}\,\mathrm{Log}\left(\frac{\mathrm{A}\mathrm{Q}_0^2 + \mathrm{Q}_a\sqrt{\Delta''}}{\mathrm{A}\mathrm{Q}_0^2 - \mathrm{Q}_a\sqrt{\Delta''}}\right),$$

avec

$$\Delta'' = (\mathrm{P}_0 - \mathrm{R}_0)\,\mathrm{A}\mathrm{Q}_0^2 + \mathrm{P}_0\mathrm{R}_0\mathrm{Q}_a^2,$$

$$\mathrm{T}'' = \frac{\mathrm{L}\mathrm{Q}_0^2}{gf\sqrt{|\Delta''|}},$$

$$\Omega''_d = \frac{1}{\mathrm{P}_0 - \mathrm{R}_0}\left[(\sqrt{\Delta''} + \mathrm{P}_0\mathrm{Q}_a)\,\theta'' + \frac{\mathrm{L}\mathrm{Q}_0^2}{gf}\,\mathrm{Log}\left(\frac{\sqrt{\Delta''} - \mathrm{P}_0\mathrm{Q}_a}{\sqrt{\Delta''} - \mathrm{R}_0\mathrm{Q}_a}\right)\right].$$

Deuxième cas : $\mathrm{Q}_a^2 < \mathrm{E}$:

$$\theta'' = \mathrm{T}'' \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{\sqrt{-\Delta''}\,\mathrm{Q}_a}{\mathrm{A}\mathrm{Q}_0^2}\right),$$

$$\Omega''_d = \frac{1}{\mathrm{R}_0 - \mathrm{P}_0}\,\frac{\mathrm{L}\mathrm{Q}_0^2}{gf}\left[\mathrm{Log}\left(\frac{\mathrm{A}\mathrm{Q}_0^2 + \mathrm{R}_0\mathrm{Q}_a^2}{\sqrt{\mathrm{A}^2\mathrm{Q}_0^4 - \Delta''\mathrm{Q}_a^2}}\right) - \frac{\mathrm{P}_0\mathrm{Q}_a}{\sqrt{-\Delta''}} \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{\sqrt{-\Delta''}\,\mathrm{Q}_a}{\mathrm{A}\mathrm{Q}_0^2}\right)\right].$$

Troisième cas : $\mathrm{Q}_a^2 = \mathrm{E}$:

$$\theta'' = \frac{\mathrm{L}\mathrm{Q}_0^2}{gf}\,\frac{\mathrm{R}_0 - \mathrm{P}_0}{\mathrm{R}_0\mathrm{P}_0}\,\frac{1}{\mathrm{Q}_a},$$

$$\Omega''_d = \frac{\mathrm{L}\mathrm{Q}_0^2}{gf}\left[\frac{1}{\mathrm{R}_0 - \mathrm{P}_0}\,\mathrm{Log}\left(\frac{\mathrm{R}_0}{\mathrm{P}_0}\right) - \frac{1}{\mathrm{R}_0}\right].$$

Remarque. — Dans une Note antérieure (3) nous avons indiqué les formules permettant de calculer θ et Ω_d, dans le cas assez particulier où le débit dans le canal d'amenée est négatif à l'instant où débute le déversement.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2475.
(2) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 461.
(3) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1395.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université, 2, rue Camichel, Toulouse, Hte Garonne.*)

ÉLASTICITÉ. — *Le théorème de réciprocité du type de Betti dans l'élasticité asymétrique.* Note (*) de M. **Nicolae Sandru**, présentée par M. Henri Villat.

On démontre un théorème du type de Betti dans l'élasticité asymétrique (cas statique) qui généralise le théorème bien connu de l'élasticité classique.

Soit V un corps élastique homogène et isotrope, du type de Cosserat, avec la frontière S. Soient encore F_i les forces de volume, R_i les forces superficielles, C_i les moments de volume, M_i les moments superficiels, u_i les déplacements, Φ_i les rotations (indépendantes de u_i), β_{ij} et φ_{ij} les caractéristiques cinématiques de la déformation, σ_{ij} les tensions, μ_{ij} les couples de tension.

Les équations fondamentales du problème sont ([2]) :

— les équations d'équilibre :

$$\sigma_{ji,j} + F_i = 0, \tag{1}$$

$$\mu_{ji,j} + \in_{ikl}\sigma_{kl} + C_i = 0; \tag{2}$$

— les équations cinématiques ([3]) :

$$\beta_{ij} = u_{i,j} - \in_{kji}\Phi_k, \tag{3}$$

$$\varphi_{ij} = \Phi_{i,j}; \tag{4}$$

— la loi constitutive linéaire ([3]) :

$$\sigma_{ij} = \lambda\,\delta_{ij}\beta_{hh} + 2\mu\beta^{S}_{ij} + 2\alpha\beta^{A}_{ij}, \tag{5}$$

$$\mu_{ij} = \beta\,\delta_{ij}\varphi_{hh} + 2\gamma\varphi^{S}_{ij} + 2\varepsilon\varphi^{A}_{ij}; \tag{6}$$

— les conditions aux limites :

$$\sigma_{ji}n_j = R_i, \tag{7}$$

$$\mu_{ji}n_j = M_i, \tag{8}$$

où les indices supérieurs S et A désignent la partie symétrique, respectivement antisymétrique du tenseur et $\in_{ikl}$ est le tenseur totalement antisymétrique du troisième ordre.

En ce qui concerne le corps élastique, on considère deux cas de chargement extérieur

$$\mathcal{J}^{(\alpha)} = \{ F^{(\alpha)}_i, R^{(\alpha)}_i, C^{(\alpha)}_i, M^{(\alpha)}_i \} \qquad (\alpha = 1, 2;\ i = 1, 2, 3), \tag{9}$$

auxquels correspondent deux configurations élastiques

$$\mathcal{C}^{(\alpha)} = \{ u^{(\alpha)}_i, \Phi^{(\alpha)}_i \}, \tag{10}$$

respectivement

$$\{\beta_{ij}^{(\alpha)},\ \varphi_{ij}^{(\alpha)},\ \sigma_{ij}^{(\alpha)},\ \mu_{ij}^{(\alpha)}\}. \tag{11}$$

Soient les expressions

$$\Delta_{12}=\sigma_{ij}^{(1)}\beta_{ji}^{(2)}+\mu_{ij}^{(1)}\varphi_{ji}^{(2)},\qquad \Delta_{21}=\sigma_{ij}^{(2)}\beta_{ji}^{(1)}+\mu_{ij}^{(2)}\varphi_{ji}^{(1)}; \tag{12}$$

en vertu des relations (5) et (6), on peut écrire

$$\begin{aligned}\Delta_{12}&=(\lambda\,\delta_{ij}\beta_{hh}^{(1)}+2\mu\beta_{ij}^{(1)\mathrm{S}}+2\alpha\beta_{ij}^{(1)\mathrm{A}})(\beta_{ji}^{(2)\mathrm{S}}+\beta_{ji}^{(2)\mathrm{A}})+(\beta\,\delta_{ij}\varphi_{hh}^{(1)}+2\gamma\varphi_{ij}^{(1)\mathrm{S}}+2\varepsilon\varphi_{ij}^{(1)\mathrm{A}})(\varphi_{ji}^{(2)\mathrm{S}}+\varphi_{ji}^{(2)\mathrm{A}})\\&=\lambda\,\delta_{ij}\beta_{ij}^{(1)}\beta_{hh}^{(2)}+2\mu\beta_{ij}^{(1)\mathrm{S}}\beta_{ji}^{(2)\mathrm{S}}+2\alpha\beta_{ij}^{(1)\mathrm{A}}\beta_{ji}^{(2)\mathrm{A}}+\beta\,\delta_{ij}\varphi_{ij}^{(1)}\varphi_{hh}^{(2)}+2\gamma\varphi_{ij}^{(1)\mathrm{S}}\varphi_{ji}^{(2)\mathrm{S}}+2\varepsilon\varphi_{ij}^{(1)\mathrm{A}}\varphi_{ji}^{(2)\mathrm{A}}\\&=(\lambda\,\delta_{ij}\beta_{hh}^{(2)}+2\mu\beta_{ji}^{(2)\mathrm{S}}+2\alpha\beta_{ji}^{(2)\mathrm{A}})\beta_{ij}^{(1)}+(\beta\,\delta_{ij}\varphi_{hh}^{(2)}+2\gamma\varphi_{ji}^{(2)\mathrm{S}}+2\varepsilon\varphi_{ji}^{(2)\mathrm{A}})\varphi_{ij}^{(1)}\\&=\sigma_{ji}^{(2)}\beta_{ij}^{(1)}+\mu_{ji}^{(2)}\varphi_{ij}^{(1)}=\sigma_{ij}^{(2)}\beta_{ji}^{(1)}+\mu_{ij}^{(2)}\varphi_{ij}^{(1)}.\end{aligned}$$

Donc

$$\Delta_{12}=\Delta_{21} \tag{13}$$

ou

$$\sigma_{ij}^{(1)}\beta_{ji}^{(2)}+\mu_{ij}^{(1)}\varphi_{ji}^{(2)}=\sigma_{ij}^{(2)}\beta_{ji}^{(1)}+\mu_{ij}^{(2)}\varphi_{ji}^{(1)}. \tag{14}$$

On a aussi

$$\int_{\mathrm{V}}(\sigma_{ij}^{(1)}\beta_{ji}^{(2)}+\mu_{ij}^{(1)}\varphi_{ji}^{(2)})\,d\mathrm{V}=\int_{\mathrm{V}}(\sigma_{ij}^{(2)}\beta_{ji}^{(1)}+\mu_{ij}^{(2)}\varphi_{ji}^{(1)})\,d\mathrm{V}. \tag{15}$$

En utilisant les relations (1), (2), (3), (4), la formule de Gauss-Ostrogradski et enfin les relations (7), (8), on transforme la première intégrale de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\int_{\mathrm{V}}(\sigma_{ij}^{(1)}\beta_{ji}^{(2)}+\mu_{ij}^{(1)}\varphi_{ji}^{(2)})\,d\mathrm{V}&=\int_{\mathrm{V}}\sigma_{ij}^{(1)}(u_{j,i}^{(2)}-\in_{kij}\Phi_k^{(2)})\,d\mathrm{V}+\int_{\mathrm{V}}\mu_{ij}^{(1)}\Phi_{j,i}^{(2)}\,d\mathrm{V}\\&=\int_{\mathrm{V}}(\sigma_{ij}^{(1)}u_j^{(2)})_{,i}\,d\mathrm{V}-\int_{\mathrm{V}}\sigma_{ij,i}^{(1)}u_j^{(2)}\,d\mathrm{V}-\in_{kij}\int_{\mathrm{V}}\sigma_{ij}^{(1)}\Phi_k^{(2)}\,d\mathrm{V}+\int_{\mathrm{V}}(\mu_{ij}^{(1)}\Phi_j^{(2)})_{,i}\,d\mathrm{V}\\&\quad-\int_{\mathrm{V}}\mu_{ij,j}^{(1)}\Phi_j^{(2)}\,d\mathrm{V}=\int_{\mathrm{S}}\sigma_{ij}^{(1)}u_j^{(2)}n_i\,d\mathrm{S}+\int_{\mathrm{V}}\mathrm{F}_j^{(1)}u_j^{(2)}\,d\mathrm{V}+\int_{\mathrm{S}}\mu_{ij}^{(1)}\Phi_j^{(2)}n_i\,d\mathrm{S}\\&\quad+\int_{\mathrm{V}}c_j^{(1)}\Phi_j^{(2)}\,d\mathrm{V}=\int_{\mathrm{S}}\mathrm{R}_i^{(1)}u_i^{(2)}\,d\mathrm{S}+\int_{\mathrm{V}}\mathrm{F}_i^{(1)}u_i^{(2)}\,d\mathrm{V}+\int_{\mathrm{S}}\mathrm{M}_i^{(1)}\Phi_i^{(2)}\,d\mathrm{S}+\int_{\mathrm{V}}c_i^{(1)}\Phi_i^{(2)}\,d\mathrm{V}.\end{aligned}$$

En répétant le même calcul pour la deuxième intégrale (15), il s'ensuit la relation de réciprocité

$$\begin{aligned}&\int_{\mathrm{S}}\mathrm{R}_i^{(1)}u_i^{(2)}\,d\mathrm{S}+\int_{\mathrm{V}}\mathrm{F}_i^{(1)}u_i^{(2)}\,d\mathrm{V}+\int_{\mathrm{S}}\mathrm{M}_i^{(1)}\Phi_i^{(2)}\,d\mathrm{S}+\int_{\mathrm{V}}c_i^{(1)}\Phi_i^{(2)}\,d\mathrm{V}\\&=\int_{\mathrm{S}}\mathrm{R}_i^{(2)}u_i^{(1)}\,d\mathrm{S}+\int_{\mathrm{V}}\mathrm{F}_i^{(2)}u_i^{(1)}\,d\mathrm{V}+\int_{\mathrm{S}}\mathrm{M}_i^{(2)}\Phi_i^{(1)}\,d\mathrm{S}+\int_{\mathrm{V}}c_i^{(2)}\Phi_i^{(1)}\,d\mathrm{V}.\end{aligned} \tag{16}$$

On a ainsi obtenu le suivant

Théorème. — *Le travail mécanique des forces et des moments extérieurs du premier état de chargement sur les déplacements et les rotations du deuxième état est égal au travail mécanique des forces et des moments du deuxième état sur les déplacements et les rotations du premier état.*

Ce résultat généralise le théorème bien connu de Betti ([1]) dans l'élasticité asymétrique (cas statique, rotations indépendantes, loi constitutive linéaire).

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) E. BETTI, *Nuovo Cimento*, 2e série, 7, 201, p. 1872.

([2]) E. et F. COSSERAT, *Théorie des corps déformables*, Paris, 1909.

([3]) V. A. PALMOV, *Prikl. Math. Mech.*, 28, n° 3, 1964, p. 42.

(*Faculté de Mathématique Mécanique, Université de Bucarest, Roumanie.*)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur le calcul approché de l'extension du bourrelet frontal créé par le frottement à la surface d'un monocristal.* Note (*) de MM. **François Lagarde**, **Michel Kennel**, **Robert Courtel** et **Jean Mandel**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans une Note récente (1), l'un de nous a donné une description détaillée du bourrelet frontal créé sur un monocristal de cuivre par le frottement.

Pour essayer de calculer l'étendue de la zone perturbée ainsi observée, plaçons-nous dans le cas d'un milieu élastique, homogène, isotrope, semi-infini, limité par un plan sur lequel agit un frotteur de forme géométrique simple (sphère). Considérant que la déformation à une grande distance en avant du frotteur est élastique, cherchons en quel point le plus proche, appartenant à la surface, la limite élastique en cisaillement se trouve tout juste dépassée. Ce point doit coïncider avec la première bande de glissement visible (*fig.* 1).

1° Nous examinerons successivement le cas de l'action d'une force concentrée P agissant en un point O de la surface où elle fait l'angle de frottement φ avec la normale, puis celui d'une distribution uniforme de forces p moy dS agissant sur l'aire d'un cercle de centre O, de rayon a

$$\Pi a^2 p \text{ moy} = \text{P} \quad (\textit{fig. } 2a \text{ et } 2b).$$

La solution du problème de la détermination des contraintes est assez complexe lorsque le coefficient de Poisson ν est quelconque; en revanche, cette solution devient relativement simple lorsque $\nu = 1/2$, ce qui correspond au problème de la déformation à volume constant.

Dans ce cas, en chaque point du massif élastique soumis à une force concentrée, une seule contrainte principale est différente de zéro. Elle est dirigée suivant le rayon vecteur issu du point d'application de la force et sa valeur à la distance r est

$$n_r = -\frac{3\text{P}}{2\pi}\frac{\cos\theta}{r^2},$$

θ étant l'angle du rayon vecteur avec la direction de la force.

a. Dans le cas de la force concentrée en O, la contrainte radiale existant en un point de la surface, M, à une distance x en avant de O sera

$$n_r = -\frac{3\text{P}}{2\pi}\frac{\sin\varphi}{x^2} = -\frac{3}{2}pf\frac{a^2}{x^2},$$

p étant la pression normale moyenne : $p = p$ moy $\cos\varphi = \text{P}\cos\varphi/\pi a^2$; et f le coefficient de frottement $= \text{tg}\,\varphi$.

b. Dans le cas de la force répartie, où la contrainte en M sur Ox est radiale par raison de symétrie, on obtient par intégration :

$$n_r = -\frac{3}{2\pi}pf\iint_{\text{cercle}}\frac{\cos^3\psi}{r^2}\,d\text{S}.$$

Ce résultat peut d'ailleurs être obtenu directement à partir des formules générales de Boussinesq [2]. Il peut se mettre sous la forme

$$n_r = -\frac{2}{3\pi}pf\left\{\left(7-\frac{a^2}{x^2}\right)(\mathrm{F}-\mathrm{E})+\frac{a^2}{x^2}\mathrm{E}\right\},$$

où F et E sont les intégrales elliptiques complètes respectivement de première et de seconde espèce, d'argument a/x.

2° A l'intérieur d'un milieu cristallin, le glissement débute lorsque la composante du cisaillement sur un plan de glissement dans la direction de glissement $\vec{\delta}$ atteint et dépasse la scission critique σ_0 (loi de Schmid).

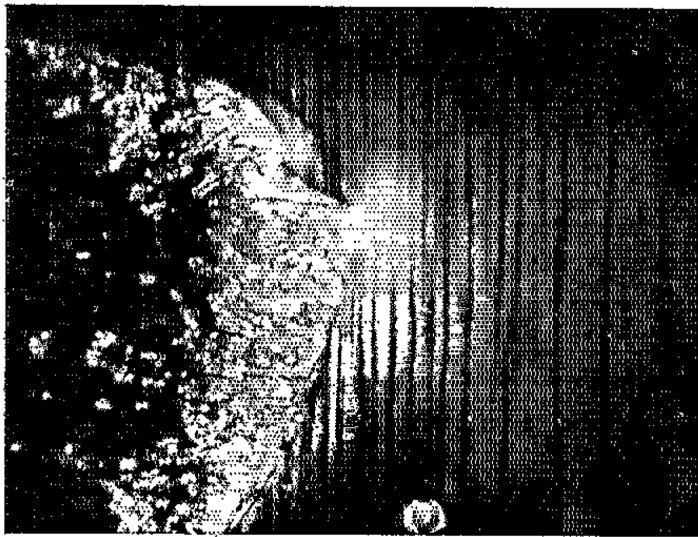


Fig. 1. — Extension du bourrelet frontal sur face (111) d'un monocristal de cuivre.

Les plans de glissement, qui sont ici perpendiculaires à la direction Ox, et la direction $\vec{\delta}$ étant repérés par les angles α et β (*fig.* 3), l'expression de la scission critique s'écrit

$$\sigma_0 = \mathrm{N}r\cos\beta\sin\alpha\cos\alpha = \frac{\mathrm{N}r}{2}\sin 2\alpha\cos\beta,$$

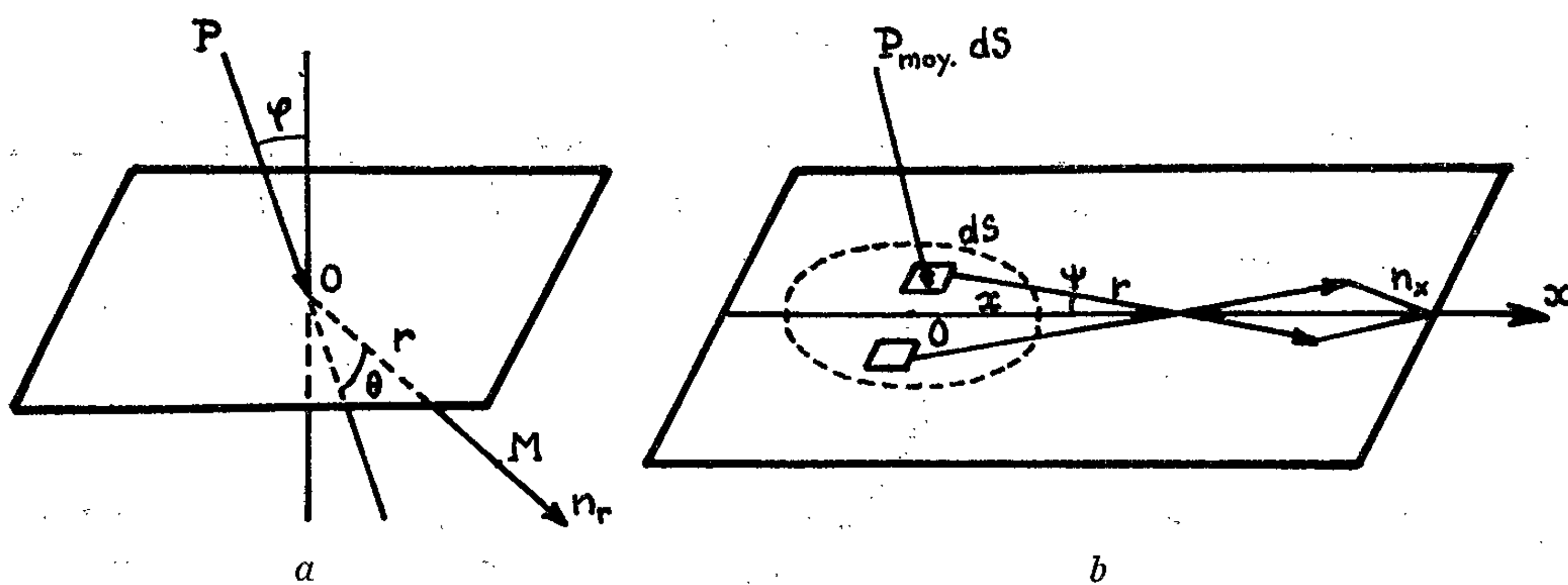


Fig. 2. — Contrainte n_r en un point M.
a. Force concentrée; *b*. Force répartie sur un cercle.

soit suivant le cas envisagé

$$a.\quad \sigma_0 = -\frac{3}{4}\,pf\sin 2\alpha\cos\beta\,\frac{a^2}{x_0^2};$$

$$b.\quad \sigma_0 = -\frac{1}{3\pi}pf\sin 2\alpha\cos\beta\left\{\left(7-\frac{a}{x_0}\right)(\mathrm{F}-\mathrm{E})+\frac{a}{x_0}\mathrm{E}\right\}.$$

Pour appliquer ces formules au cas de la figure 1 qui correspond à $\alpha = 40^{\circ}$ et $\beta = 4^{\circ}$, on prendra par exemple la valeur théorique $\sigma_0 = 6$ kgf/mm² pour le monocristal de cuivre. La pression moyenne p déterminée expérimentalement [comme le quotient de la charge normale par la quantité πa^2, a étant la demi-largeur de la trace] est 50 kgf/mm². Le coefficient de frottement lors de l'expérience était de 0,47. Ces données conduisent aux valeurs suivantes de x_0/a :

$$a.\quad \frac{x_0}{a} = 1,70; \qquad b.\quad \frac{x_0}{a} = 1,75,$$

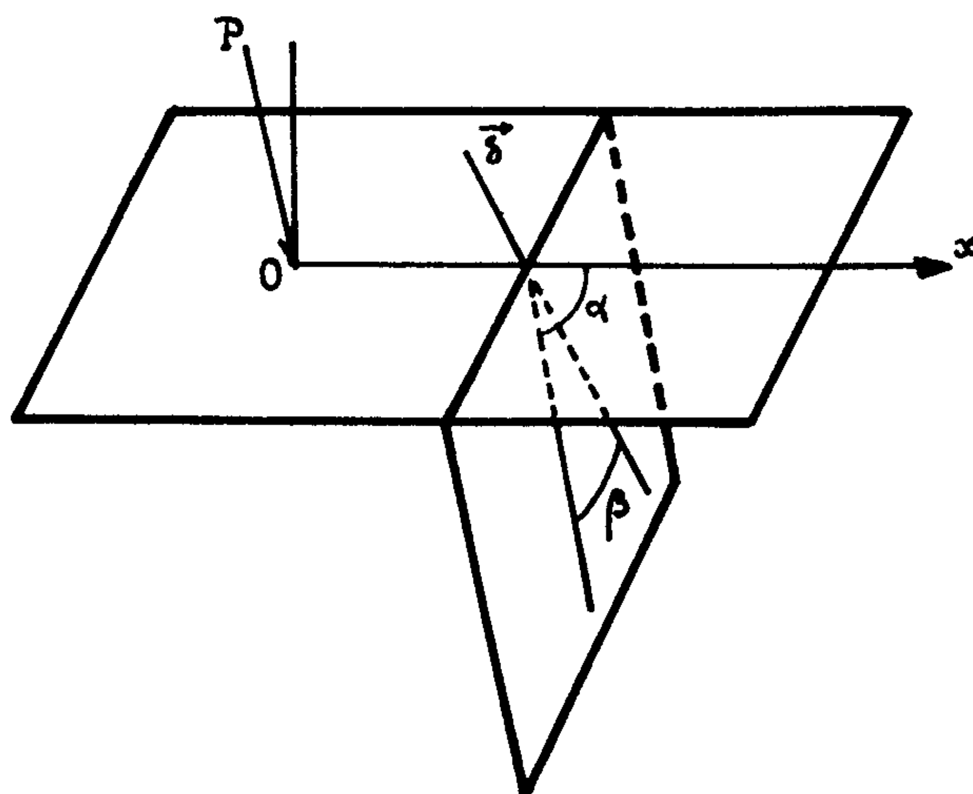


Fig. 3. — Réduction de la contrainte à la direction de glissement.

alors que la valeur expérimentale relevée sur la figure 1 ($x_0 = 90\ \mu$. $a = 40\ \mu$)

$$\frac{x_0}{a} = 2,25.$$

3° En fait, l'application des formules trouvées au cas d'un déplacement préliminaire sur un monocristal réel comporte bon nombre d'approximations, et même d'incertitudes.

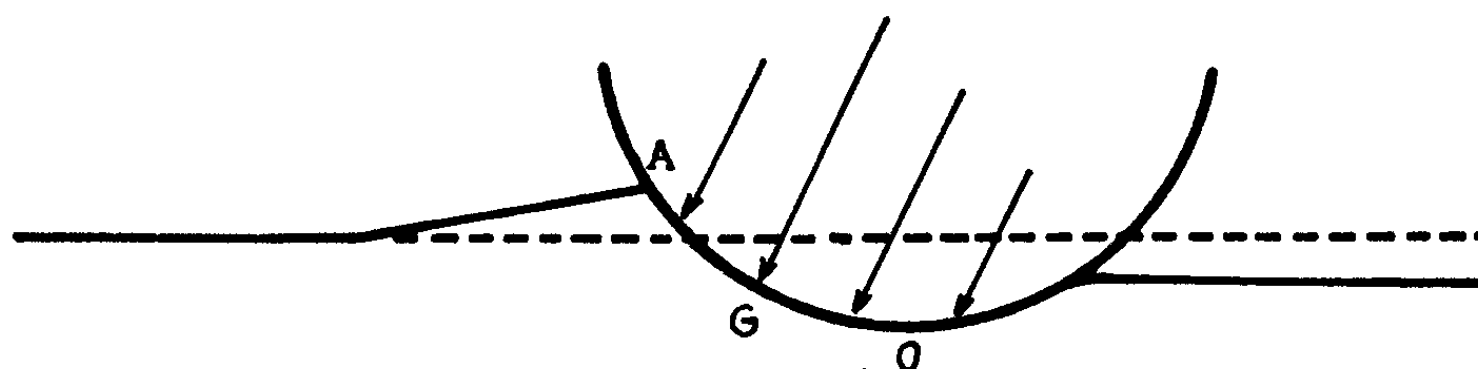


Fig. 4. — Profil réel du contact; distribution des pressions.

On admet, notamment, que le contact entre la bille et le plan déformé a lieu suivant un cercle de rayon a et que les pressions y sont uniformément réparties. On néglige la présence d'autres directions de glissement possibles (qui ont pour effet de modifier la répartition des contraintes).

On adopte des valeurs de la pression moyenne et de la scission critique, qui sont quelque peu incertaines.

Le premier point paraît le plus critiquable : on doit admettre en réalité [Kragelsky ([3])] que le contact a lieu suivant le schéma de la figure 4; la partie avant du frotteur exerce, presque seule, l'action sur le métal frotté. Le centre des pressions doit être proche du milieu G de OA (*fig.* 4).

Si l'on admet que les formules trouvées restent valables avec G comme origine, on doit considérer que les résultats de l'observation (*fig.* 1) se traduisent par

$$\frac{x_0}{a} = \frac{70}{40} = 1,75,$$

ce qui se rapproche beaucoup des valeurs calculées.

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) M. Barquins et R. Courtel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1085.

([2]) J. Boussinesq, *Comptes rendus*, 106, 1888, p. 1043.

([3]) I. V. Kragelski et N. M. Mikhin, *Trad. Sov. Phys. Dokl.*, 8, 1964, p. 1109-1111.

(*Centre Technique d'Analyse des Surfaces de Frottement du C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de l'I.S.M.C.M., Saint-Ouen, Seine.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de la valeur moyenne d'un opérateur d'un système découplé.* Note (*) de MM. **Jan Korringa**, **Jean-Loup Motchane** et **Pierre Papon**, présentée par M. Alfred Kastler.

On expose une méthode permettant de calculer la valeur moyenne d'un opérateur d'un système découplé. On utilise un opérateur densité qu'on définit en tenant compte de l'interaction du système avec un thermostat, ce qui nécessite l'introduction d'un hamiltonien dont une partie est non hermitique.

1. *Équation de Schrödinger d'un système découplé.* — On considère un grand système T défini par son hamiltonien indépendant du temps $H_T(p_T, q_T)$ fonction des variables dynamiques p_T et q_T et par son opérateur densité $\rho_T = \exp(-H_T/k\theta)$, où θ est la température du grand système. On veut décomposer le grand système T en deux sous-systèmes S et R auxquels correspondent deux groupes distincts de variables dynamiques (p, q) et (p_R, q_R). Un tel problème se pose lorsqu'on considère par exemple un système de noyaux en interaction dans un champ magnétique et qu'on veut séparer l'énergie magnétique dépendante des variables de spins, de l'énergie cinétique dépendante des variables d'espace. Il s'agit par conséquent de remplacer l'hamiltonien total $H_T(p, q, p_R, q_R)$ par la somme de deux hamiltoniens $H(p, q, \alpha) + H_R(p_R, q_R, \alpha_R)$ qui ne sont fonctions chacun que d'un groupe de variables dynamiques. α et α_R sont des paramètres qui dépendent de la manière dont on a décomposé le grand système T. On considère les opérateurs Q du système qui peuvent se mettre sous la forme :

(1) $$Q_T(p_T, q_T) = Q(p, q) + Q_R(p_R, q_R).$$

L'un d'entre nous ([1]) a pris comme critère de décomposition de l'hamiltonien total H_T, la condition d'égalité des valeurs moyennes de l'observable Q_T calculées, soit dans le système total T, soit dans les systèmes découplés. Cette condition s'écrit

(2) $$\langle Q_T \rangle = \langle Q \rangle + \langle Q_R \rangle,$$

avec

(3) $$\langle Q \rangle = \frac{\mathrm{Tr}\, Q\rho}{\mathrm{Tr}\, \rho},$$

ρ représente l'opérateur densité du système considéré. La condition (2) à laquelle doivent satisfaire les opérateurs du système T qui peuvent se décomposer sous la forme donnée par (1), permet théoriquement de déterminer les paramètres α et α_R.

Dans la référence ([1]) on montre que ces paramètres sont des fonctions aléatoires de la variable complexe

$$z = t - \frac{i\beta}{2}, \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k\theta}$$

(dans le système d'unité où $\hbar = 1$), et que l'opérateur d'évolution $W(t)$ du système obéit à une équation de Schrödinger étendue au domaine complexe.

Dans le cas où le système est soumis à des forces extérieures qui dépendent du temps représentées par l'hamiltonien $h(t)$, on peut écrire cette équation d'évolution en modifiant les résultats de ([1]) et en faisant apparaître un instant initial t_0 dans l'expression de l'hamiltonien $\mathcal{H}(t)$. Ceci revient à considérer que $\mathcal{H}(t)$ fait partie d'un ensemble statistique. L'introduction de l'instant initial t_0 dans $\mathcal{H}(t)$ permettra de remplacer une moyenne sur cet ensemble par une moyenne sur toutes les valeurs de l'instant t_0, opération qui sera symbolisée par le signe $\langle\ \rangle_m$. On obtient alors

$$(4)\qquad \frac{i\,dW(t, t_0)}{dt} = \left[\mathcal{H}(t - t_0) + h\left(t + \frac{i\beta}{2}\right)\right] W(t, t_0),$$

$$(5)\qquad W(0, t_0) = 1.$$

On a examiné dans ([1]) le cas où à l'instant initial $t = 0$ le système était en équilibre thermique avec le thermostat à température θ et l'on a montré que l'opérateur densité $\rho(t)$ du système était défini par

$$(6)\qquad \rho(t) = \left\{ W\left(t - \frac{i\beta}{2}, t_0\right) W^{+}\left(t + \frac{i\beta}{2}, t_0\right)\right\}_m.$$

On cherche maintenant à généraliser les relations (4) et (6) au cas où les conditions initiales à $t = 0$ du système sont quelconques ([2]). L'équation d'évolution (4) ne dépend pas des conditions initiales et l'on peut toujours choisir la solution $W(t, t_0)$ de (4) qui obéit à (5).

Par contre, pour obtenir une expression générale de l'opérateur densité, on va introduire un opérateur $\tilde{\rho}(0)$ qui décrit complètement le système à l'instant $t = 0$. On remplacera (6) par l'expression plus générale suivante :

$$(7)\qquad \rho(t) = \left\{ W\left(t - \frac{i\beta}{2}, t_0\right) \tilde{\rho}(0)\, W^{+}\left(t + \frac{i\beta}{2}, t_0\right)\right\}_m.$$

2. *Calcul de la valeur moyenne d'un opérateur* Q *du système.* — La valeur moyenne de l'opérateur Q est donnée par :

$$(8)\qquad \langle Q \rangle = \mathrm{Tr}\,\rho(t)\, Q = \mathrm{Tr}\left\{\tilde{\rho}(0)\, W^{+}\left(t + \frac{i\beta}{2}, t_0\right) Q W\left(t - \frac{i\beta}{2}, t_0\right)\right\}_m.$$

On fera l'approximation des hautes températures et l'on supposera que l'état initial du système diffère peu de l'équilibre thermique de telle sorte que $\tilde{\rho}(0) - 1$ est d'ordre de grandeur de β.

On considère dans ce cas l'expression $\langle Q(t)\rangle - \langle Q(t)\rangle_0$, où $\langle Q(t)\rangle_0$ représente la valeur moyenne de Q à l'instant t lorsque le système est en équilibre thermique à la température θ à $t = 0$. En limitant le développement de l'expression précédente aux termes du premier ordre en β, on obtient

$$(9)\qquad \langle Q(t)\rangle - \langle Q(t)\rangle_0 = \mathrm{Tr}\,\{[\tilde{\rho}(0) - 1]\, W^{+}(t, t_0)\, Q W(t, t_0)\}_m + o(\beta_2).$$

Lorsque les forces extérieures sont nulles, c'est-à-dire lorsque $h(t) = 0$, $\langle Q(t) \rangle_0$ représente la valeur moyenne $\langle Q \rangle_{th}$ de Q à l'équilibre thermique et $W(t, t_0)$ est un opérateur unitaire. La relation (9) devient alors

$$(10) \qquad \langle Q(t) \rangle - \langle Q \rangle_{th} = \mathrm{Tr} \{ \tilde{\rho}(0) W^\dagger(t, t_0) Q W(t, t_0) \}_m - \mathrm{Tr} Q + o(\beta^2).$$

Les expressions (9) et (10) peuvent être appliquées respectivement à l'étude de la polarisation dynamique et la relaxation d'un système de spins en interaction avec un réseau.

Des résultats relatifs à la relaxation seront exposés dans un article ultérieur.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) J. Korringa, *Phys. Rev.*, 5, A, 1964, p. 1228.

(2) J. L. Motchane, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 1026.

(*Laboratoire de Résonance magnétique, Faculté des Sciences, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e,*
et *Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, La Bouloie, Besançon, Doubs.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Ondes longitudinales planes en présence de champ électrique dans un plasma faiblement ionisé.* Note (*) de MM. **Henri Doucet** et **William Denver Jones**, présentée par M. André Léauté.

Les auteurs se proposent d'étudier par la théorie macroscopique adiabatique la propagation d'une onde ionique pseudo-sonore plane dans un plasma faiblement ionisé et de mettre en lumière l'influence d'un champ électrique continu en présence de collisions sur les particules neutres. La théorie révèle l'existence de deux modes de propagation distincts qui selon la valeur du champ électrique s'amplifient ou s'amortissent dans l'espace.

La théorie macroscopique adiabatique linéarisée à pression scalaire (1) appliquée à l'étude des ondes purement longitudinales dans un gaz faiblement ionisé, dominé par les collisions sur les neutres, donne un système fermé d'équations comprenant la conservation du nombre des particules et de la quantité de mouvement, l'hypothèse d'adiabaticité sous forme scalaire et l'équation de Poisson. Le mouvement des neutres, la viscosité et les collisions entre les électrons et les ions sont supposés négligeables. Les collisions des électrons contre les neutres et des ions contre les neutres font intervenir deux fréquences de collisions ν_{e_n} et ν_{i_n}.

Pour une onde plane représentée par une perturbation $\exp i(kz - \omega t)$, le système conduit à une équation de dispersion tenant compte à la fois des vitesses de dérive sous l'effet du champ électrique v_e et v_i des électrons et des ions, des collisions sur les particules neutres et des vitesses thermiques V_e et V_i des électrons et des ions :

$$(E_1)\qquad 1 = \frac{\Pi_e^2}{g_e} + \frac{\Pi_i^2}{g_i}$$

où Π_e et Π_i sont les fréquences dites fréquences plasma des électrons et des ions et g_e, g_i les expressions :

$$g_e = (\omega - kv_e)^2 + i\nu_{e_n}(\omega - kv_e) - k^2 V_e^2,$$
$$g_i = (\omega - kv_i)^2 + i\nu_{i_n}(\omega - kv_i) - k^2 V_i^2.$$

Nous menons le calcul en introduisant pour chaque grandeur physique A ayant les valeurs A_e et A_i pour les électrons et les ions respectivement, une moyenne pondérée par les fréquences plasma et définie par la relation :

$$\langle A_e, A_i \rangle = \frac{\Pi_i^2 A_e + \Pi_e^2 A_i}{\Pi_i^2 + \Pi_e^2},$$

Dans l'approximation des basses fréquences définie par les deux inégalités :

$$\frac{|g_e|}{\Pi_e^2} \ll 1 \qquad \text{et} \qquad \frac{|g_i|}{\Pi_i^2} \ll 1,$$

l'équation de dispersion (E_1) s'écrit :

$$(E_2) \qquad \langle g_e, g_i \rangle = 0.$$

On peut toujours ramener le calcul au cas où la fréquence de l'onde plane est réelle et où le nombre d'onde k est complexe et prend la forme : $k = \alpha + i\beta$.

Dans ces conditions, l'introduction de la valeur moyenne pondérée permet d'expliciter l'équation (E_2) de dispersion sous la forme :

$$(E_3) \qquad (\alpha^2 - \beta^2)[\langle v_e^2, v_i^2 \rangle - V_s^2] - 2\alpha\omega \langle v_e, v_i \rangle + \omega^2 = 0,$$

$$(E_4) \qquad 2\alpha\beta[\langle v_e^2, v_i^2 \rangle - V_s^2] - 2\beta\omega \langle v_e, v_i \rangle + \omega \langle \nu_{e_n}, \nu_{i_n} \rangle = 0,$$

où V_s, vitesse des ondes pseudo-sonores dans un plasma complètement ionisé ([2]), est la moyenne pondérée définie ci-dessus des vitesses thermiques V_e et V_i :

$$V_s^2 = \langle V_e^2, V_i^2 \rangle.$$

Dans le cas général, le système des équations (E_3) et (E_4) peut être aisément résolu. La discussion fait apparaître pour le champ électrique une valeur critique ε_c. Cette valeur est celle qui donne aux électrons une vitesse de dérive du même ordre de grandeur que leur vitesse thermique.

Il existe deux modes de propagation quelle que soit la valeur du champ électrique.

Pour des champs électriques nettement inférieurs au champ critique, les deux modes de propagation sont simplement amortis par les collisions. Les vitesses de phase de ces deux modes sont identiques dans un système de coordonnées se déplaçant à la vitesse moyenne du plasma, mais les sens de propagation sont opposés.

Pour des champs électriques voisins du champ critique ou supérieurs à lui, il apparaît un effet d'amplification ou d'amortissement :

— En très basse fréquence les deux modes sont amplifiés.

— Pour des fréquences encore basses, mais supérieures à une fréquence liée aux paramètres du plasma, l'un des modes est amplifié et l'autre est amorti.

— Pour des fréquences encore plus élevées, la théorie cesserait d'être valable.

Les vitesses de phase obtenues sont en général très différentes de celles des ondes pseudo-sonores dans un plasma complètement ionisé.

La théorie précédente permet de retrouver les résultats de Hatta et Sato ([3]), d'Alexeff et Jones ([4]) pour un champ électrique nul.

Dans un plasma d'azote par exemple, de température électronique de 11 600°K, pour une pression P des neutres exprimée en Pascals, le champ électrique critique ε_c exprimé en volts par mètre est donné approximativement par la relation :

$$\varepsilon_c \simeq 75\,P.$$

La présence d'un champ électrique supérieur au champ critique dans des décharges anodiques peut participer à la formation de stries mobiles, bien que celles-ci ne soient pas susceptibles du traitement linéaire utilisé. Des expériences de propagation d'ondes en basse fréquence sont actuellement entreprises sur des décharges dans des gaz rares, dans des vapeurs de mercure et de métaux alcalins pour des régimes où les stries mobiles n'apparaissent pas.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) J. L. DELCROIX et J. F. DENISSE, *Théorie des ondes dans les plasmas*, Monographie Dunod, 1961.

(2) J. LANGMUIR et L. TONKS, *Phys. Rev. Let.*, 33, 1929, p. 195.

(3) Y. HATTA et N. SATO, *Proc. of the Fifth International Conf. on Ionization Phenomena in gases*, Munich, 1, 1961, p. 478.

(4) I. ALEXEFF et W. D. JONES, *Thermonuclear Division Semmiannual Progress Report for period ending*, 1964, p. 56, O. R. N. L.-3652.

(*Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés,*
École Polytechnique, Paris
et *Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Émission infrarouge de* CO *et* CO_2 *et laser continu à* CO_2 *par action directe d'une excitation haute fréquence.* Note (*) de

MM. **Pierre Barchewitz, Lucien Dorbec, Robert Farrenq, Alain Truffert et Philippe Vautier**, présentée par M. Alfred Kastler.

Étude de l'émission vibrationnelle de CO et CO_2 vers 4,5 μ produite par excitation haute fréquence directe des gaz purs ou en mélange, application à la production d'une émission laser continue de CO_2 vers 10,5 μ (transition vibrationnelle 00^01-10^00) de raies de la branche P, dont la raie la plus intense est la raie P (20). Puissance laser de l'ordre de 0,1 W.

Nous avons étudié l'émission vers 4,5 μ des gaz CO et CO_2. Ces gaz sont contenus dans un tube soumis sur toute sa longueur à une excitation haute fréquence (20 MHz environ), dont la puissance peut varier de 50 à 150 W, l'expérimentation pouvant être faite en régime gazeux dynamique ou statique. L'émission observée est très intense pour des pressions très variables (0,1 à 15 Torrs); elle a été étudiée au moyen d'un spectrographe dont le pouvoir de résolution était relativement faible (15 000 environ). Le détecteur est une cellule In-Sb refroidie à l'azote liquide. Seuls, les spectres de CO peuvent être entièrement interprétés.

L'étude de l'émission a été faite sur les gaz CO et CO_2 purs, sur les mélanges de ces gaz avec de l'azote, de l'argon ou de l'oxygène.

Dans la série d'expériences faites avec le mélange contenant N_2, le peuplement des niveaux vibrationnels de CO et CO_2 par collisions résonnantes avec N_2 excité vibrationnellement existe toujours ([1]). Les autres séries d'expériences ne font plus intervenir ce type d'excitation. A pression constante (0,5 à 10 Torrs), l'émission est particulièrement intense avec l'argon.

L'étude des intensités des raies dans les diverses transitions vibrationnelles (1-0 à 4-3) observées montre qu'il s'établit un équilibre thermique entre la rotation et la translation (température voisine de 450°K), sauf dans la transition 1-0 de CO dans le mélange CO et argon où l'équilibre ne semble pas atteint. De même, il apparaît un déséquilibre thermique vibrationnel pour CO pur ou en mélange, le niveau $v = 2$ semblant plus peuplé que les autres niveaux. Il n'est pas possible de tirer des conclusions nettes sur CO_2; il est prévisible que l'excitation directe par haute fréquence ne peuple plus sélectivement les niveaux ν_3 comme cela se produit dans le procédé collisionnel de F. Legay, utilisant uniquement les collisions résonnantes avec N_2 excité vibrationnellement ([1]), le spectre d'émission de CO_2 dans la région de 4,5 μ montre que le niveau ν_3 participe à cette émission.

Signalons que l'excitation de CO et CO_2 par action directe de la haute fréquence produit une décomposition de ces gaz avec dépôt de carbone, qui disparaît si l'on ajoute de l'oxygène.

L'étude de l'émission de CO_2 par excitation directe à l'état pur ou en mélange montrait qu'il était possible d'envisager l'obtention d'un laser optique continu à CO_2 utilisant comme niveau supérieur, le niveau 00^01. Il a été réalisé un montage laser dont le principe est différent du premier montage de C. K. N. Patel ([2]) utilisant le procédé collisionnel résonnant de F. Legay et semble-t-il du deuxième montage de C. K. N. Patel ([3]) qui utilise une décharge continue dans un tube de 5 m de longueur ou un régime pulsé.

Le présent montage laser a été réalisé avec un tube de 1,20 m de longueur, de 25 mm de diamètre, dont toute la longueur est excitée en haute fréquence (16,5 MHz); le laser fonctionne aussi si une fraction de la longueur de ce tube est excitée. La puissance haute fréquence est de 30 W. Ce tube est relié à une pompe à vide permettant d'obtenir un débit gazeux variable jusqu'à 15 m/s environ, le fonctionnement du laser en statique (sans pompe) est possible. Le gaz utilisé est du CO_2 pur, des mélanges CO_2 et argon, CO_2 et azote, ou CO_2 et air atmosphérique.

Le milieu gazeux est placé à l'intérieur d'une cavité, les miroirs métallisés à l'or, ont respectivement un rayon de courbure voisin de 1,20 m et infini, ce dernier miroir en fluorine encore transparent à 10 μ, laisse passer le rayonnement laser par un orifice circulaire non métallisé de 1 mm de diamètre. Le réglage de la cavité se fait par les procédés habituels; la détection du rayonnement est obtenue au moyen d'une cellule Ge-Hg refroidie à 30°K ou d'une cellule Ge-Au à 77°K.

La pureté des gaz utilisés ne semble jouer qu'un rôle secondaire. La pression de CO_2 pur ou dans les mélanges est de l'ordre de 0,8 Torr. Le montage de Patel ([2]) utilisant les collisions résonnantes, qui a été également réalisé, permet de comparer les résultats obtenus.

On observe une émission laser dans la branche P, uniquement semble-t-il, dans la transition vibrationnelle 00^01-10^00 [comme dans le montage de Patel ([2])]. Les raies observées ont été identifiées comme étant les raies P (14), P (16), P (18), P (20), P (22), P (24) et P (28), la raie la plus intense est la raie P (20) dans le laser à CO_2 pur et mélange CO_2 et azote. L'addition d'azote (0,7 à 3 Torrs) au CO_2 augmente l'intensité du rayonnement laser qui peut être estimée à 0,1 W; le tube réalisé est beaucoup plus court que celui de Patel et peut être réduit au moins de moitié.

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) F. LEGAY et N. LEGAY-SOMMAIRE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2644; F. LEGAY et N. LEGAY-SOMMAIRE, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 917; F. LEGAY, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 999.

([2]) C. K. N. PATEL, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 617.

([3]) C. K. N. PATEL, *Phys. Rev.*, 136, 1964, p. A 1187 (renfermant une bibliographie très complète).

(Laboratoire d'Infrarouge, Chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay et Laboratoire de Physique de la Société Anonyme des Télécommunications, 41, rue Cantagrel, Paris.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption entre 40 et 600 μ des molécules* HCl *et* HBr *à l'état liquide.* Note (*) de M. **Philippe Marteau**, Mme **Jacqueline Bonnemain** et M. **Haï Vu**, présentée par M. Jean Lecomte.

On décrit une bombe d'absorption, pour des pressions atteignant 200 bars, de 1 μ à 2 mm d'épaisseur et utilisable avec le spectromètre CAMECA SI 36 pour l'infrarouge lointain. On étudie avec cette cuve les bandes d'absorption de HCl et de HBr à l'état pur en phase liquide à la température de 40°C.

Les spectres dans l'infrarouge lointain, des molécules HCl et HBr ont été surtout étudiés jusqu'ici dans la phase gazeuse, en particulier par Hansler et Oetjen [1], Gebbie et Stone [2] dans la phase solide, par Hornig et Osberg [3] et, plus récemment, par Anderson, Walmsley et Gebbie [4]. Dans le but de combler une lacune, nous présentons ici les spectres dans l'infrarouge lointain de ces molécules en phase liquide.

Pour cette étude il a été utilisé un spectromètre à réseaux CAMECA du type SI 36 Lecomte et Hadni [6], récemment introduit dans le commerce. De dimensions très compactes, et travaillant sous un vide d'environ 10^{-2} mm de mercure, il a été initialement conçu pour étudier des solides, d'où l'exiguïté de l'emplacement prévu pour les échantillons. Ceci a conduit à la mise au point au laboratoire d'une bombe d'absorption pour pressions moyennes, travaillant en transmission et de dimensions très réduites (28 mm de diamètre et 20 mm d'épaisseur), qui puisse se loger dans la cuve du spectromètre entre la fente d'entrée et le modulateur.

Cette bombe permet d'étudier des échantillons gazeux ou liquides sous des épaisseurs allant du micron jusqu'à 2 mm, avec des pressions admissibles atteignant 200 bars. Le corps de la bombe est en acier inoxydable 18-8, des joints en téflon assurant une étanchéité correcte jusqu'à 0°C. A plus basse température et pour des pressions inférieures à 50 bars, des fuites peuvent se produire au niveau du joint supérieur (conique) par suite de la rétraction du téflon. Ces joints fonctionnent en auto-serreurs lorsque la bombe est sous pression, c'est-à-dire que l'étanchéité est d'autant plus facile à obtenir que la pression est plus élevée.

En raison de la résistance mécanique du quartz et de la pression dans la bombe, il a fallu admettre une épaisseur de 6 mm pour chaque fenêtre ce qui représente une absorption considérable dans la région de 40 à 100 μ. Il faut alors ouvrir les fentes, ce qui explique la mauvaise résolution obtenue pour les plus faibles longueurs d'ondes. On ne peut même rien affirmer pour l'absorption en dessous de 80 μ.

Le remplissage de la bombe était effectué en la portant à 0°C et en admettant l'acide gazeux sous la pression de la bouteille à la température ambiante, soit 48 bars pour HCl et 26 bars pour HBr. Même sous les

plus faibles épaisseurs, le ménisque fut parfaitement visible, renseignant ainsi sur le remplissage complet de la cuve.

En ce qui concerne le fonctionnement du spectromètre, il a été noté une influence très sensible de la température sur la réponse du détecteur (type pneumatique de Golay). Son échauffement doit être attribué d'une

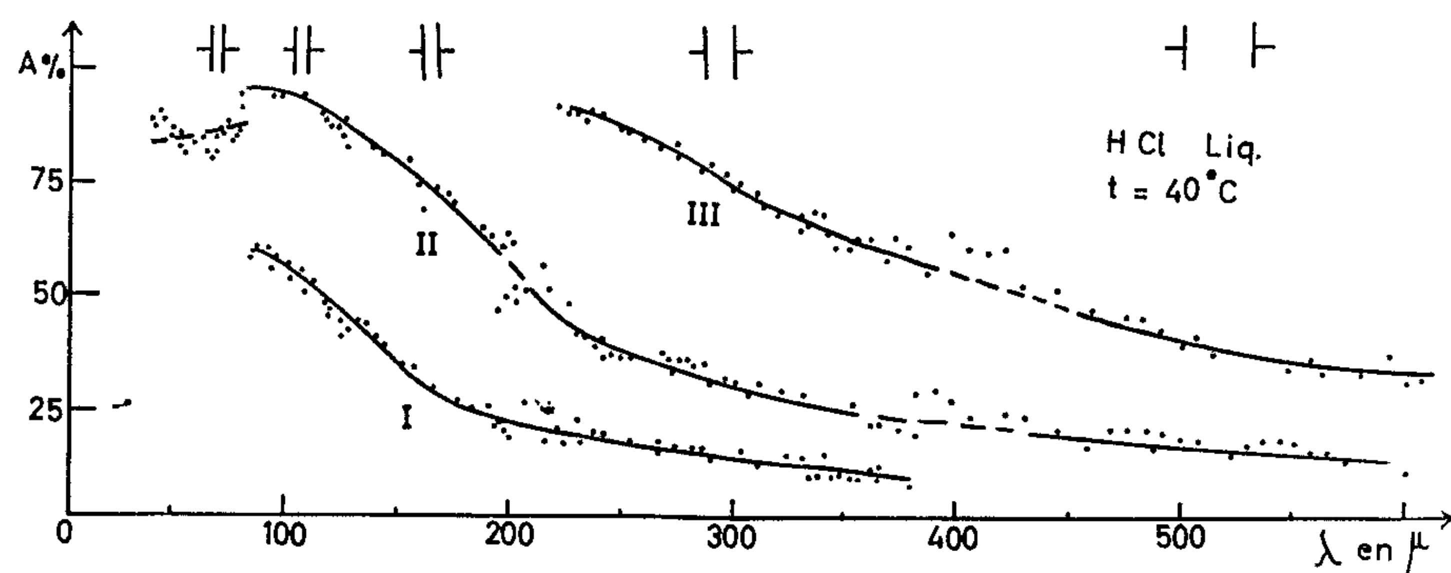


Fig. 1. — Spectres d'absorption de HCl pur, liquide, à 40°C (épaisseurs : I, 30 μ; II, 50 μ; III, 110 μ).

part à la lampe excitatrice du Golay elle-même, d'autre part au rayonnement de la source (Philips HPK 125), localisée à l'intérieur du spectromètre. Quelques essais préliminaires de refroidissement se sont montrés fructueux.

Résultats. — La figure 1 représente les spectres de HCl pur liquide à 40°C pour plusieurs épaisseurs : 30, 50 et 110 μ.

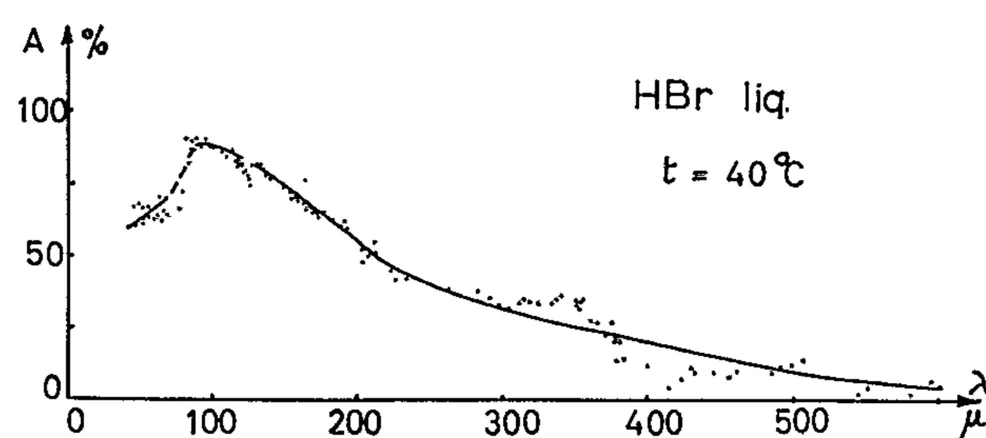


Fig. 2. — Spectres d'absorption de HBr pur, liquide, à 40°C (épaisseur : 50 μ).

La figure 2 correspond à HBr à l'état liquide à 40°C pour une épaisseur de 50 μ. Pour couvrir la région comprise entre 40 et 600 μ, il faut utiliser cinq jeux de réseaux et de filtres dont chaque ensemble constitue une gamme. Le raccordement entre deux gammes voisines n'est pas toujours satisfaisant, comme on peut l'observer sur les deux figures (parties en pointillé), probablement à cause de ces changements de réseaux. On voit

sur les figures que l'absorption présente un maximum pour les deux liquides vers 80 μ. Cependant nous ne pouvons être très affirmatifs, quant à sa fréquence exacte, car, d'une part, le maximum est large et, d'aure part, nous sommes dans la région de forte absorption du quartz, où la précision est médiocre. Ces courbes sont exprimées en pourcentage d'absorption.

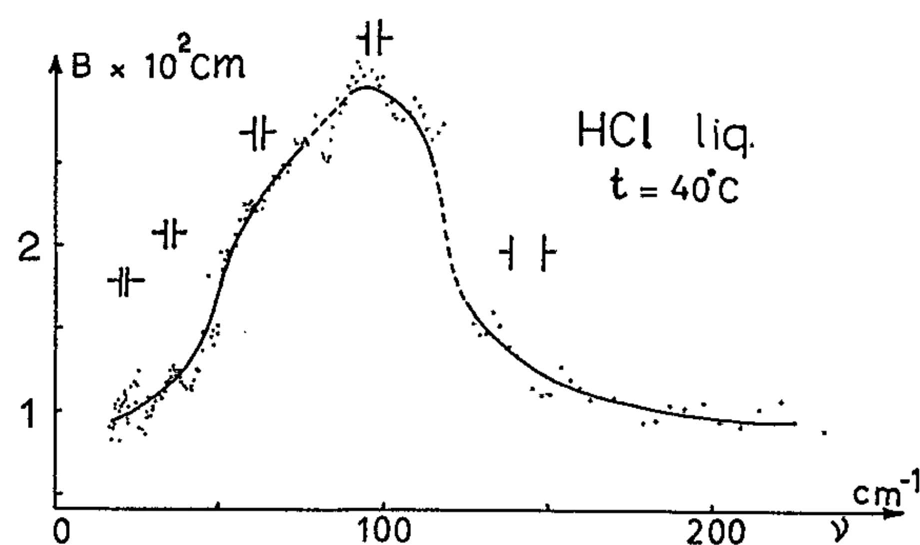


Fig. 3. — HCl, probabilité de transition en fonction de la fréquence KB = $f(\nu)$.

Mais il est également intéressant de connaître les probabilités de transition de la molécule à chaque fréquence. Dans l'infrarouge lointain, la valeur de ν varie dans un rapport très important d'un bout à l'autre du spectre et, de ce fait, contrairement à ce qui se passe dans l'infrarouge moyen ou proche, la courbe des probabilités de transition en fonction de la fréquence est très différente de la courbe d'absorption. Sur les figures 3

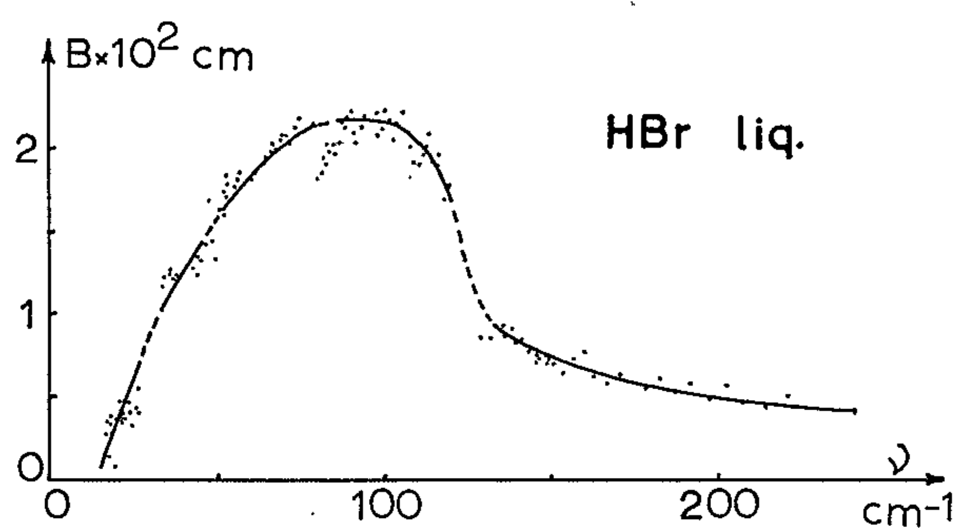


Fig. 4. — HBr, probabilité de transition en fonction de la fréquence.

et 4 ont été portés les rapports $(1/\nu)$ Log $I_0/I = KB$ (exprimés en centimètres), K étant un coefficient constant. Ces courbes présentent un maximum très net vers 100 cm^{-1}.

Si la phase gazeuse présente un spectre à structures de rotation bien caractérisées, tout au moins aux pressions proches de l'atmosphère, on peut voir sur ces figures que, dans la phase liquide, toutes ces structures ont disparu et que le spectre ne correspond plus qu'à une bande large s'étalant apparemment de 0 cm^{-1} jusqu'au-delà de 200 cm^{-1}, limite de

notre spectromètre. Par ailleurs, on sait [(1), (2)] que, dans la phase solide, le spectre présente de nouveau des structures : pour HCl par exemple [(3), (4), (5)] on observe :

a. deux raies fines, à 86 et 109 cm^{-1}, qui sont attribuées à des transitions de translation, parce qu'elles ne se déplacent pratiquement pas dans le corps deutérié DCl;

b. deux raies relativement larges à 217 et 296 cm^{-1} et qui sont attribuées à des transitions librationnelles (leur fréquence varie beaucoup dans le corps deutérié);

c. d'autres raies, à 496 et 650 cm^{-1} (3), qui pourraient être interprétées comme dues à des combinaisons avec des fréquences du réseau.

Il apparaît donc que, dans la phase liquide à 40°C, la bande observée soit un massif d'absorption où se superposent des bandes de torsion et de translation et probablement aussi des bandes de combinaison : ce qui expliquerait la grande étendue de la bande. Les premières sont des bandes permanentes, dues au moment dipolaire de HCl, tandis que les deux dernières sont des bandes induites par le champ intermoléculaire, leur intensité doit donc être beaucoup plus faible que celle des bandes de torsion. C'est ce qu'on a observé sur les spectres de la phase solide [(4), (5)] à 77°K. Mais, dans la phase liquide à 313°K, leur superposition nous a empêchés de mesurer leur intensité relative.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) HANSLER et OETJEN, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1340.
(2) GEBBIE et STONE, *Proc. Phys. Soc.*, 82, 1963, p. 309.
(3) HORNIG et OSBERG, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 662.
(4) ANDERSON, WALMSLEY et GEBBIE, *Phil. Mag.*, 7, 1962, p. 1243.
(5) ANDERSON, GEBBIE et WALMSLEY, *Mol. Phys.*, 7, 1964, p. 401.
(6) HADNI et DECAMPS, *Rev. Univ. des Mines*, 9e série, 15, 1959, p. 423; *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2048.

(*Laboratoires des Hautes Pressions, C.N.R.S. Bellevue, S.-et-O.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés optiques du palladium dans l'ultraviolet lointain.* Note (*) de M. **André Seignac** et Mmes **Danièle Stephan** et **Simone Robin**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les constantes optiques de couches évaporées de palladium sont déterminées dans le domaine de 3 à 10 eV. Deux méthodes sont utilisées, la première basée sur la mesure du pouvoir réflecteur sous deux angles d'incidence, la deuxième par application de la relation de Kramers-Kronig à partir de la mesure du pouvoir réflecteur sous incidence normale. Les deux séries de résultats sont en bon accord, ainsi d'ailleurs qu'avec les pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans le palladium.

L'étude des propriétés optiques du palladium a fait l'objet de quelques travaux récents [(1), (2)] pour la région de l'ultraviolet proche (longueurs d'onde supérieures à 2 000 Å). Quant à l'ultraviolet lointain, il n'existe à notre connaissance qu'une seule mesure de pouvoir réflecteur déjà ancienne (3) mais aucun résultat relatif aux constantes optiques. Il nous a donc semblé intéressant d'entreprendre une étude des propriétés optiques mal connues de ce métal dans l'ultraviolet lointain, et de comparer également nos résultats au spectre des pertes caractéristiques d'énergie des électrons (4).

Dans ce premier travail, le pouvoir réflecteur de couches évaporées de palladium a été mesuré de 3 à 10,5 eV à l'aide d'un monochromateur à réseau concave en incidence normale et d'un dispositif placé à la fente de sortie comme il a été déjà indiqué (5).

Nous avons déterminé n indice de réfraction et k indice d'extinction simultanément par deux méthodes, comme pour l'argent (6). La première méthode est basée sur la mesure du pouvoir réflecteur sous deux angles d'incidence et l'utilisation de tables permettant d'en déduire les valeurs de n et k; ces tables ont été préalablement établies au laboratoire à l'aide d'un ordinateur I. M. B. 1620 pour n et k variant par centième et pour des angles d'incidence de 18, 30, 45 et 60° (8). Les courbes données ici sont les moyennes obtenues à partir de trois groupes de deux angles d'incidence 18, 45 et 60°. La précision sur n est de 1 à 10 %, sur k de 1 à 5 % selon la région spectrale. La deuxième méthode est celle utilisant la relation de Kramers-Kronig à partir de la mesure du pouvoir réflecteur sous incidence normale : le programme a été établi pour l'ordinateur I. B. M. 1620 comme il a été indiqué précédemment (6).

Du fil de palladium pur à 99,99 % est évaporé à partir de tiges de tungstène dans un vide de 5.10^{-6} mm de mercure sur des supports de pyrex, à la température ambiante. La vitesse d'évaporation est de 20 Å/s environ. L'épaisseur des couches obtenues, mesurée par une méthode interférométrique, est de l'ordre de 1200 Å.

La figure 1 représente les valeurs des pouvoirs réflecteurs pour les trois angles d'incidence, 18, 45 et 60°. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles de Sabine ([3]) et les résultats récents de Lostis ([2]) pour

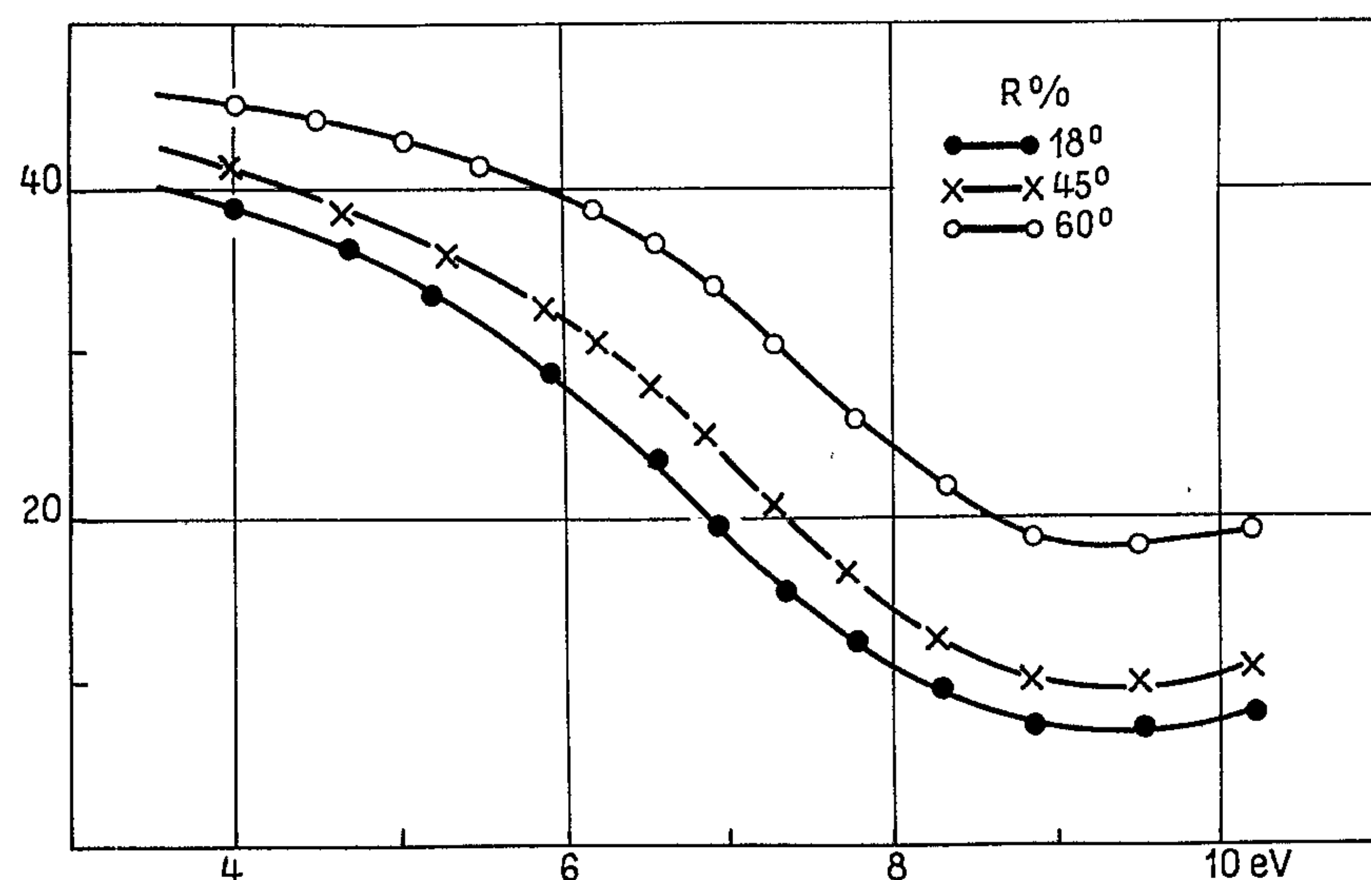


Fig. 1.

la région spectrale commune de 6,25 à 3,5 eV. Après quelques jours, aucun changement n'apparaît pour les valeurs du pouvoir réflecteur à condition que la couche ait été conservée dans un dessiccateur. Si la couche

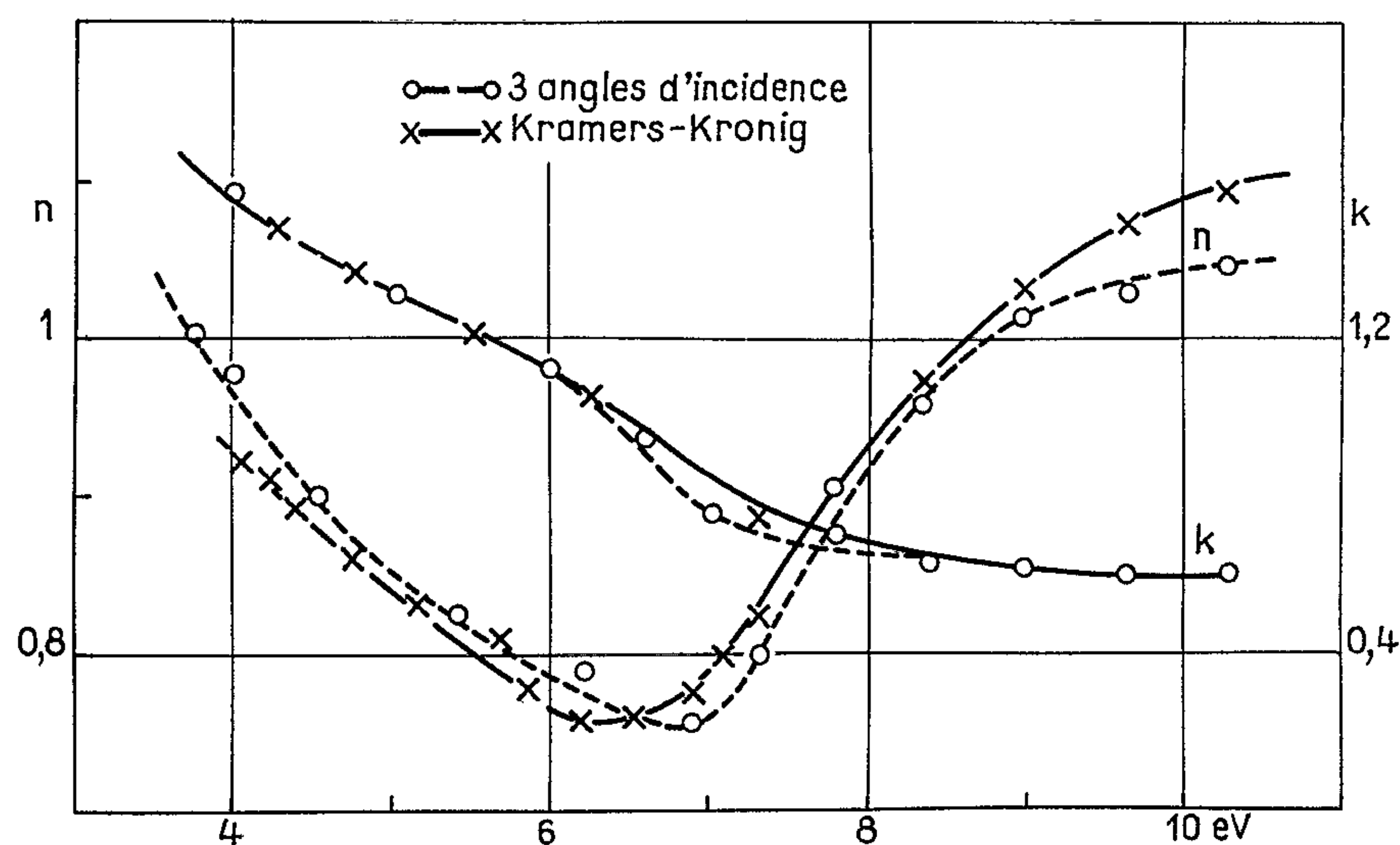


Fig. 2.

reste au contact de l'air, son pouvoir réflecteur diminue de 5 % dans les régions de plus grande valeur du pouvoir réflecteur et de 3 % dans les régions de plus faible valeur du pouvoir réflecteur.

Les courbes de la figure 2 représentent les variations des constantes optiques n et k pour cette même région spectrale. A notre connaissance, aucune valeur de ces constantes n'a été publiée pour les énergies supé-

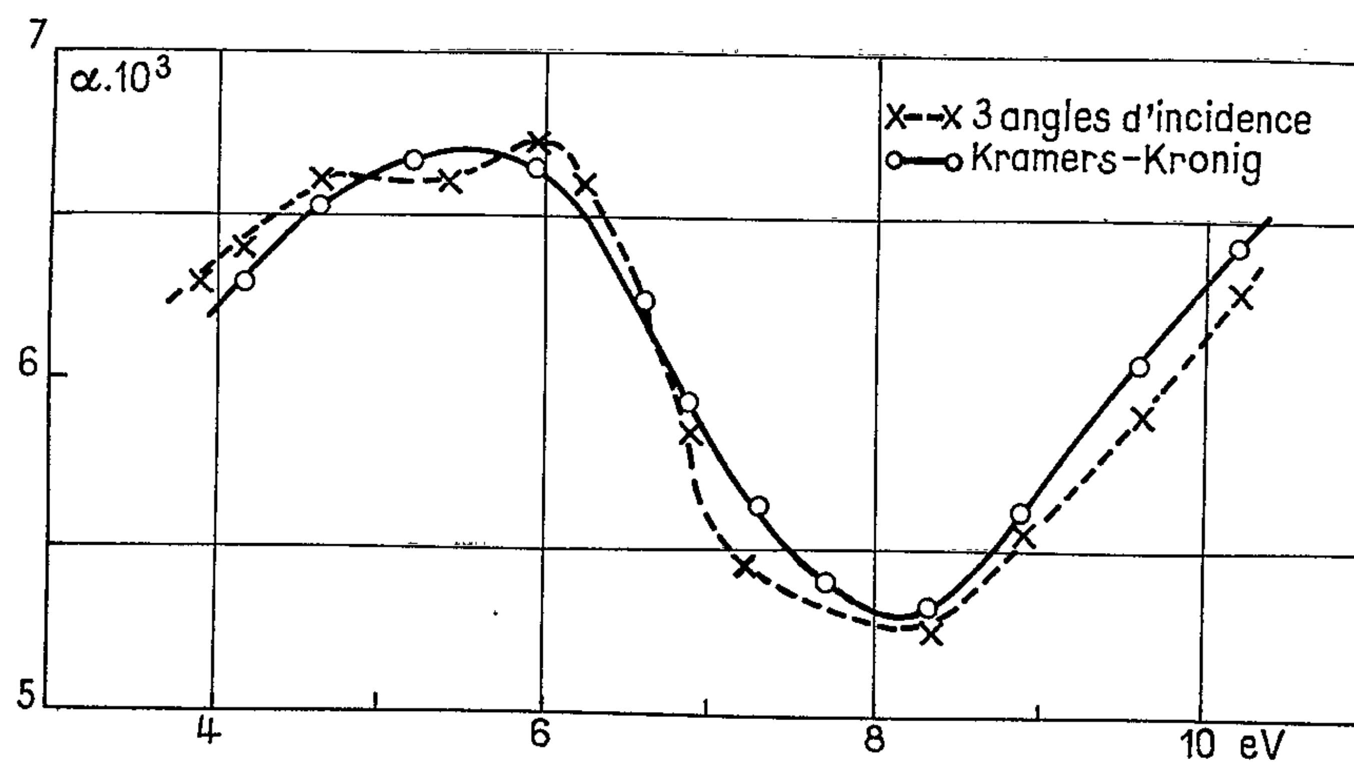


Fig. 3.

rieures à 6,25 eV (inférieures à 2 000 Å). L'accord entre nos deux méthodes est bon; cependant pour n le minimum varie de 6,5 à 7 eV.

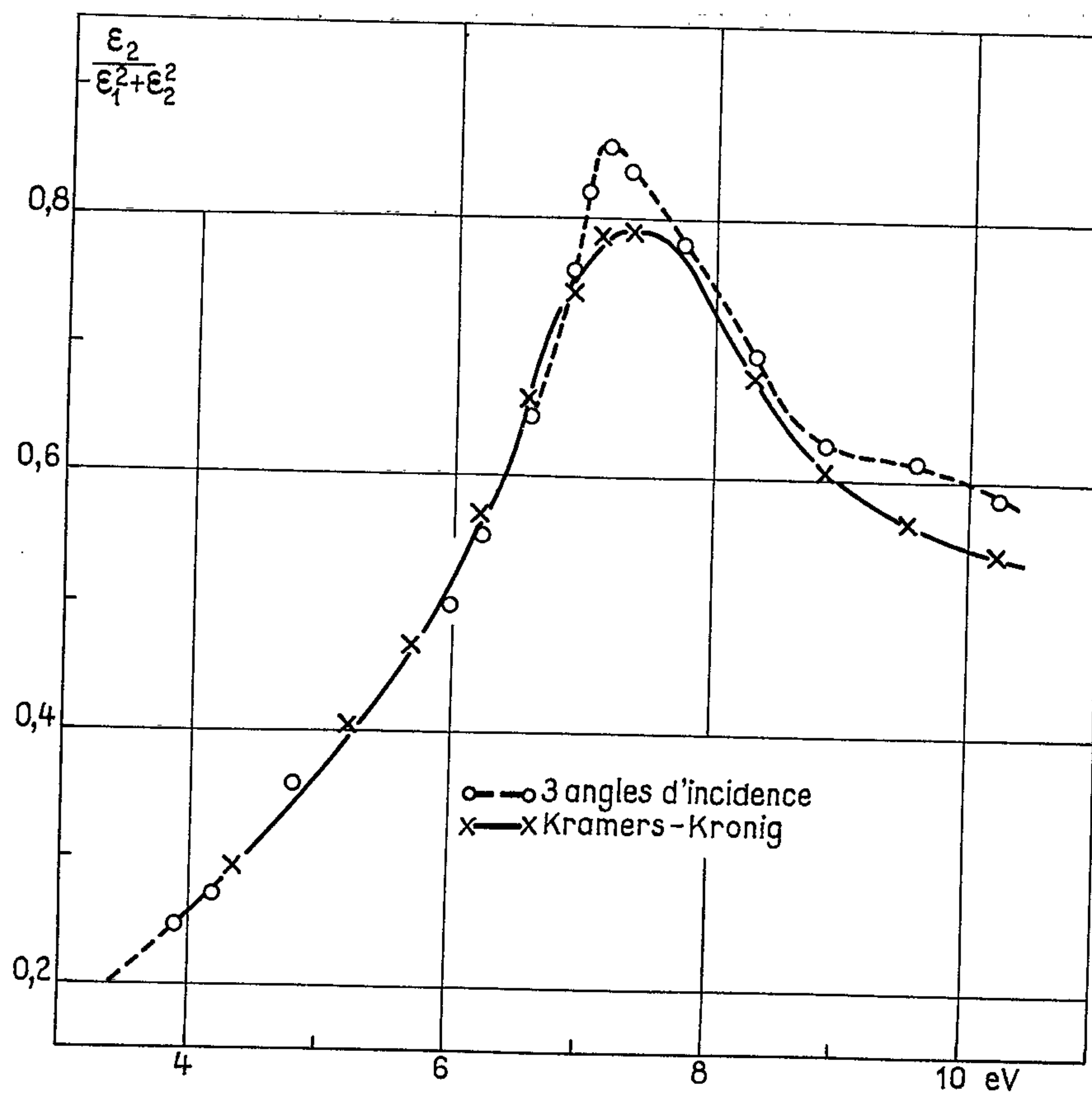


Fig. 4.

La courbe d'absorption $\alpha = 4\pi k/\lambda$ est donnée sur la figure 3. Comme dans le cas de l'argent, il existe une large bande d'absorption s'étendant de 4 à 8 eV. Cette bande d'absorption a été également signalée pour le nickel (7) possédant vraissemblablement la même structure électronique que le palladium. Il semble exister une structure fine à l'intérieur de cette bande, avec deux maximums à 4,7 et 5,8 eV. Le maximum de 4,7 eV, très net sur la courbe $2nk/\lambda$ a été signalé par Lostis (2) à 4,5 eV comme pouvant provenir de la transition de la bande d au niveau de Fermi.

Sur la figure 4 sont représentées les courbes pertes d'énergie $\varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ en fonction des énergies ($\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ et $\varepsilon_2 = 2nk$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique). Les deux méthodes conduisent à un maximum très prononcé vers 7 eV. Pour cette énergie, $n^2 - k^2$ est nul et $2nk$ a une valeur faible. Ceci semble donc indiquer que cette énergie correspond à une oscillation collective du plasma. D'autre part, l'existence de ce maximum confirme l'existence d'une perte caractéristique d'énergie des électrons dans le palladium à 6,8 eV, perte signalée par Robins (4). Nous pensons poursuivre l'étude du palladium par la détermination de ses propriétés optiques jusqu'à 125 eV, ce qui permettrait également de comparer nos résultats aux pertes caractéristiques de 16,0, 20,2, 25,5 et 31,9 eV. D'autre part nous pensons également faire quelques études de structure de nos couches.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) D. MALE et J. TROMPETTE, *J. Phys. Rad.*, 18, n° 2, 1957, p. 128.
(2) P. LOSTIS, *J. Phys. Rad.*, 25, n°s 1-2, 1964, p. 118.
(3) G. B. SABINE, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064.
(4) J. L. ROBINS, *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1961, p. 1177.
(5) M. PRIOL, A. SEIGNAC et Mme S. ROBIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5398.
(6) M. PRIOL, M. LARVOR et Mme S. ROBIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3983.
(7) H. EHRENREICH, H. R. PHILIPP et D. J. OLECKNA, *Phys. Rev.*, 131, n° 6, 1963, p. 2469.
(8) M. PRIOL, A. SEIGNAC et Mme S. ROBIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5398.

(*Laboratoire de Spectroscopie de la Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la valeur du recouvrement des bandes énergétiques dans le tellurure de mercure.* Note (*) de MM. **Ion Olimpiu Stamatescu**, **Didona Niculescu** et **Nistor Nistor**, présentée par M. Maurice Ponte.

En considérant la structure des bandes indiquée par Harman, Rodot et autres chercheurs et en usant des approximations tirées de la formule établie par Kane, on trouve le recouvrement des bandes dans le tellurure de mercure comme étant environ 0,04 eV.

On considère la structure des bandes de conduction et de valence comme étant celle de la figure 1 ([1]). Les notations suivantes sont introduites :

$$\eta_v = \frac{\varphi_v}{KT} = \frac{\Phi - E_v}{KT}; \qquad \eta_c = \frac{\varphi_c}{KT} = \frac{\Phi - E_c}{KT};$$
$$\varepsilon_g = \frac{E_g}{KT} = \frac{E_c - E_v}{KT} = \eta_v - \eta_c; \qquad \varepsilon_d = \frac{E_d}{KT}.$$

On voit bien qu'une structure des bandes semi-métallique réclamerait $E_g < 0$. Nous admettons que la bande de conduction est décrite par la formule de Kane :

$$(1) \qquad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_0} - \frac{E_d}{2} + \frac{1}{2}\left(E_d^2 + \frac{8 P^2 k^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

la bande de valence étant considérée parabolique. Alors, la densité électronique s'écrit [([2]), ([3])]

$$(2) \qquad n = \frac{1}{2\pi^2}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{KT}{P}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \left\{[x(x+\varepsilon_d)]^{\frac{1}{2}}(2x+\varepsilon_d)[1+\exp(x-\eta)]^{-1}\right\} dx.$$

Pour $\varepsilon_d \ll |\eta_c|$, on déduit ([2]), dans une première approximation,

$$(3) \qquad n = \frac{1}{3\pi^2}\left[\frac{3}{2}\left(\frac{KT}{P}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}} \eta_c^3\left(1 + \frac{\pi^2}{\eta_c^2}\right).$$

En partant toujours de la relation (1), on trouve ([3]) une autre relation pour la densité électronique

$$(4) \qquad n = \frac{8}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m_n KT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\eta_c + \frac{\eta_c^2}{\varepsilon_d}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Les deux expressions (3) et (4) sont analogues. Elles expriment la relation entre l'élément de matrice P, la distance E_d entre les bandes pour $k = 0$, et m_n :

$$(5) \qquad \frac{m_n}{E_d} \cong \frac{m_0}{E_p} \cong (8{,}44 \cdot 10^{-55}\ \mathrm{erg^2/s^2})/P^2$$

($E_p \approx 20$ eV pour les semi-conducteurs ayant la structure du sulfure de zinc.)

Enfin, nous avons obtenu une meilleure approximation en prenant

$$(6)\qquad n = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\mathrm{KT}}{\mathrm{P}}\right)^3 (\eta_c^2 + \varepsilon_d \eta_c)^{\frac{3}{2}}\left(1 + \frac{\pi^2}{\eta_c^2 + \varepsilon_d \eta_c}\right).$$

Quant à la densité des trous, elle est donnée par

$$(7)\qquad p = 2\left(\frac{2\pi m_p \mathrm{KT}}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\eta_v}.$$

Il paraît raisonnable d'attribuer aux paramètres introduits jusqu'ici les valeurs suivantes :

$$(8)\qquad \begin{cases} \mathrm{P} = 8{,}5.10^{-8}\ \mathrm{eV/cm} & [(2), (5), (6)], \\ \mathrm{E}_d = 0{,}01\ \mathrm{eV} & [(1), (7)], \\ m_n = 0{,}0017\, m_0 & (1), \end{cases}$$

valeur en bon accord avec celles assignées à P et E_d, en bon accord aussi avec les valeurs obtenues à la suite des mesures de magnétoréflexion;

$$m_p = \alpha . m_0;$$

le paramètre α n'a d'influence que sur le coefficient de température, $d\mathrm{E}_g/d\mathrm{T}$.

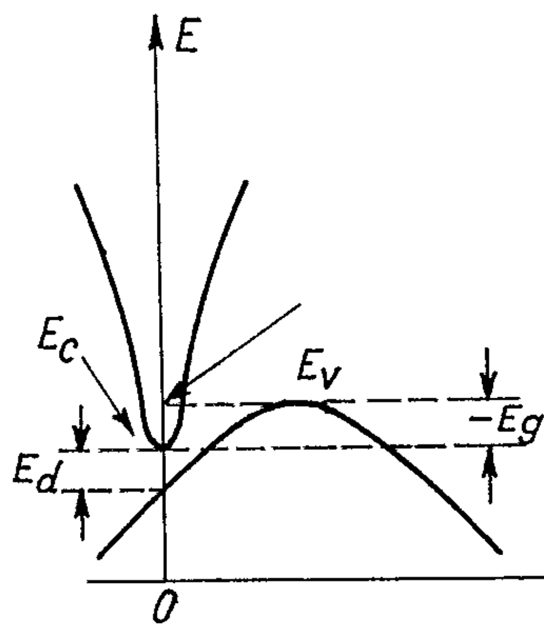


Fig. 1.

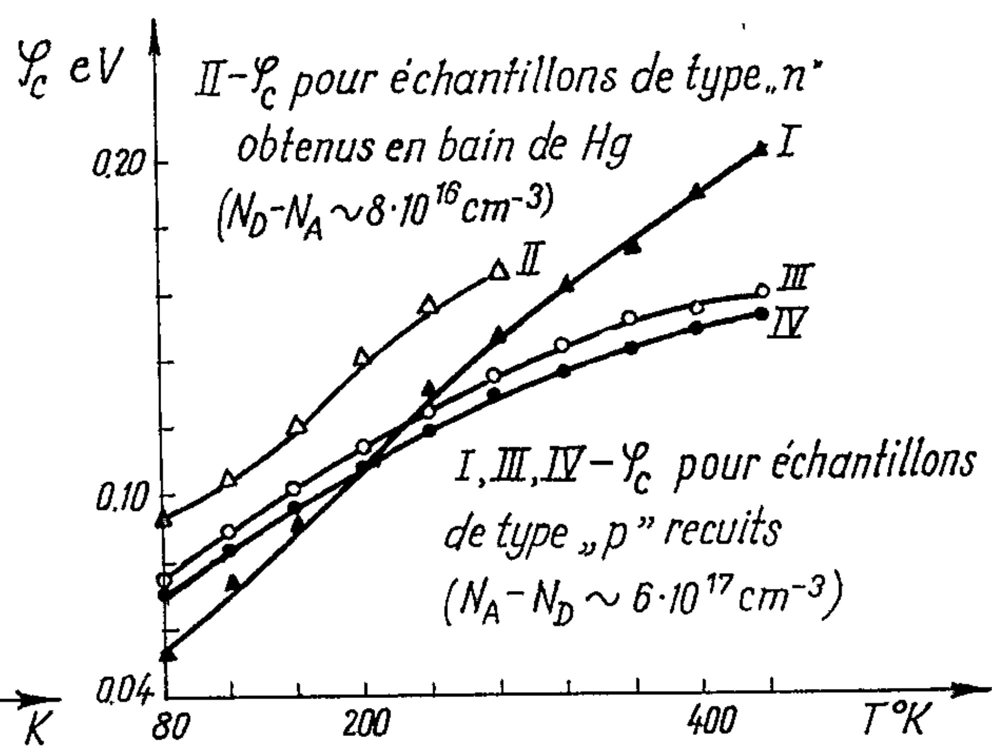


Fig. 2.

Les données expérimentales ont été tirées de [(8) et (9)]; on a utilisé des échantillons de type *p*, recuits, avec une densité des porteurs extrinsèques (déterminée par les mesures de la variation de la constante de Hall avec l'intensité du champ magnétique), $\mathrm{N_A} - \mathrm{N_D} \approx 6.10^{17}\ \mathrm{cm^{-3}}$, et des échantillons de type *n*, obtenus par croissance en bain de mercure, pour lesquels $\mathrm{N_D} - \mathrm{N_A} \approx 8.10^{16}\ \mathrm{cm^{-3}}$. La relation suivante a été considérée comme l'équation de la neutralité du cristal :

$$(9)\qquad n = p + \mathrm{N_D} - \mathrm{N_A}.$$

et nous avons

$$n = -\frac{A}{R.e}\left[\frac{1}{2}\left(1+\sqrt{1-\frac{R}{R_M}}\right)-\frac{1}{4}\frac{R}{R_M}\right]$$

pour les échantillons de type p (R_M est le maximum de la constante de Hall), et

$$n = \frac{A}{R.e}$$

pour ceux de type n. Pour un matériel à bandes non paraboliques et à gaz électronique dégénéré, la constante A est donnée ([2]) par

$$A = 1 + \frac{\pi^2}{3\eta_c^2}(2r-3)^2$$

ce qui, au cas de la prépondérance de la diffusion par les phonons acoustiques ([4]), devient

$$A = 1 + \frac{3\pi^2}{\eta_c^2}. \tag{10}$$

Notons : $\nu = n/A$; $\pi = p/A$.

La relation (6) donne alors

$$\nu = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{KT}{P}\right)^3(\eta_c^2+\varepsilon_d\eta_c)^{\frac{3}{2}}\left(1+\frac{\varepsilon_d\eta_c-2\pi^2}{\eta_c^2+3\pi^2}\right) \tag{11}$$

et la relation (7) devient

$$A\nu + N_A - N_D = 2\left(\frac{2\pi m_p KT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\eta_c-\varepsilon_g}. \tag{12}$$

Le calcul se fait par itération, le dernier facteur en (11) variant lentement entre 0,5 et 1,5. On trouve alors pour les échantillons de type p

$$E_g = -0{,}03 - \left(2{,}2.10^{-4} + \frac{3}{2}K\,|\ln\alpha|\right)T \quad \text{eV} \tag{13}$$

et la variation de φ_c représentée dans la figure 2, courbe I, et pour ceux de type n

$$E_g = -0{,}05 - \left(2{,}05.10^{-4} + \frac{3}{2}K\,|\ln\alpha|\right)T \quad \text{eV} \tag{14}$$

et la variation de φ_c avec T représentée dans la figure 2, courbe II.

En utilisant les deux premières formules (3) et (4), avec $A = 1{,}8$ et le matériel considéré intrinsèque,

$$n = p = \sqrt{np} = -\frac{A}{R.e}\left[\left(\frac{1}{2}+\frac{b}{8}\frac{R}{R_M}\right)\left(1+\sqrt{1-\frac{R}{R_M}}\right)-\frac{b}{16}\frac{R^2}{R_M^2}\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{15}$$

on trouve pour les échantillons de type p

$$E_g = -0{,}07 - \left(\frac{3}{2}K\,|\ln\alpha| - 10^{-4}\right)T \quad \text{eV}$$

(φ_e, *fig.* 2, courbe III) et

$$E_g = -0{,}06 - \left(\frac{3}{2}K\,|\ln\alpha|\right)T \quad \text{eV}$$

(φ_e, *fig.* 2, courbe IV). Ceci pourrait évaluer l'erreur introduite par ces formules [(3) ou (4) avec (15)].

La variation de m_n et E_d avec la température est compensée, d'après la relation d'Ehrenreich ([5]),

$$\frac{m_n(T)}{m_n(0)} = \frac{E_d(T)}{E_d(0)}.$$

Elle apparaît dans la forme même des équations.

Tous ces calculs sont justifiés seulement pour $100^\circ K < T < 400^\circ K$ à cause des approximations introduites : $\mathcal{F}_{1/2}(-\eta_e) = e^{-\eta_e}$ en (7), $r = 0$ en (10), etc.

A cause de l'insuffisance des données expérimentales, les valeurs assignées aux paramètres E_d, P, m_n [*voir* (8)]. sont très imprécises. Une valeur exacte de m_n au bas de la bande de conduction, obtenue par des mesures de résonance de type cyclotron, pourrait seule [à l'aide de la relation (5)] augmenter la précision de ces calculs.

(*) Séance du 8 mars 1965.

([1]) H. Rodot, M. Rodot et R. Triboulet, *Comptes rendus*, 178, 1963, p. 5535.
([2]) T. C. Harman, J. M. Honig et B. M. Tarmy, *J. Phys. Chem. Sol.*, 24, 1963, p. 835.
([3]) P. Byszewski, J. Kolodziejczak et S. Zukotynski, *Phys. stat. sol.*, 3, 1963, p. 1880.
([4]) Z. Dziuba et T. Zakrzevski, *Phys. stat. sol.*, 7, 1964, p. 1019.
([5]) H. Ehrenreich, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 1951.
([6]) T. C. Harman et A. J. Strauss, *J. Appl. Phys.*, suppl., 32, 1961, p. 2265.
([7]) V. I. Ivanov-Omski, B. T. Kolometz, A. A. Malkova, V. K. Ogorodnikov et K. P. Smekalova, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 28, 1964, p. 1057.
([8]) E. Cruceanu, D. Niculescu, N. Nistor, I. O. Stamatescu et S. Ionescu-Bujor, à paraître.
([9]) E. Cruceanu, D. Niculescu, N. Nistor, I. O. Stamatescu et S. Ionescu-Bujor, à paraître.

(*Institutul de Fizică al Academiei Republicii Populare Romîne, București, Calea Victoriei*, 114.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude cristallographique des composés intermétalliques* T_2Co_7 *et* TCo_3 (T = *terre rare*). Note (*) de

MM. ERWIN FÉLIX BERTAUT, RÉMY LEMAIRE et JACQUES SCHWEIZER,

transmise par M. Louis Néel.

Les structures des composés Gd_2Co_7 et $HoCo_3$, cristallisant dans le groupe rhomboédrique $R\overline{3}m$, sont établies aux rayons X. Elles sont étroitement liées à la structure de TCo_5 (T = terre rare). Le composé TCo_4 signalé par divers auteurs n'existe pas. Il s'agit en fait d'un mélange de TCo_5 et de T_2Co_7.

Dans le cadre d'une étude systématique des propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermétalliques entre les terres rares et le cobalt, nous avons recherché les différents alliages dans l'intervalle de composition compris entre TCo_5 (structure Cu_5Ca) et TCo_2 (phase de Laves, type $MgCu_2$). Différents auteurs [(1), (2), (3)] avaient signalé l'existence des composés TCo_3 et TCo_4. L'étude aux rayons X de TCo_4 a montré qu'il s'agissait en fait d'un mélange des composés TCo_5 et T_2Co_7.

Dans cette Note, nous décrivons les structures cristallines des composés Gd_2Co_7 et $HoCo_3$.

Les échantillons ont été préparés par fusion des constituants dans un four à lévitation haute fréquence, trempés dans une lingotière refroidie à l'eau et recuits sous vide à 1000° pendant une semaine. Ils ont été réduits en poudre et noyés dans de l'araldite pour éviter l'effet d'une orientation préférentielle pendant les mesures d'intensité au diffractomètre enregistreur avec la radiation du cobalt.

Nous avons pu décrire la structure de chacun des deux composés dans le groupe $R\overline{3}m$.

TABLEAU I.

Paramètres de positions et de vibrations thermiques (isotropes) dans Gd_2Co_7. *Groupe d'espace* $R\overline{3}m$.

$a = 5{,}02$ Å, $c = 36{,}3$ Å (description hexagonale).

Atomes.	Positions.	x.	z.	B (Å²).
6 Gd_I	6 c	0	0,055	0,5
6 Gd_{II}	6 c	0	0,149	0,5
3 Co_I	3 b	0	0,5	0,6
6 Co_{II}	6 c	0	0,278	0,5
6 Co_{III}	6 c	0	0,388	0,5
9 Co_{IV}	9 e	0	0	0,5
18 Co_V	18 h	0,5	0,111	0,7

Légende : 3a en (0, 0, 0); 3b en (0, 0, 1/2); 6c en ± (0, 0, z); 9e en (1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 0); 18 h en ± (x, $\overline{x}$, z; x, 2x, z; 2$\overline{x}$, $\overline{x}$, z).

On y ajoute les translations (0, 0, 0; 2/3, 1/3, 1/3; 1/3, 2/3, 2/3).

Les positions a, b, et e sont sans paramètres.

Gd_2Co_7. — La maille est rhomboédrique avec les paramètres suivants en indexation hexagonale : $a = 5{,}02$ Å; $c = 36{,}3$ Å.

Après affinement, le facteur de confiance : $R = \left(\sum |F|^2_{cal} - |F|^2_{obs}\right) / \sum |F|^2_{obs}$ obtenu est de 12 %. Les atomes sont alors dans les positions du tableau I.

$HoCo_3$. — Ce composé est isomorphe de $PuNi_3$ [4]. La maille est rhomboédrique avec les paramètres suivants en indexation haxagonale : $a=4{,}99$ Å ; $c = 24{,}2_5$ Å.

Le facteur de confiance obtenu est de 8,6 %. Les positions atomiques sont consignées dans le tableau II.

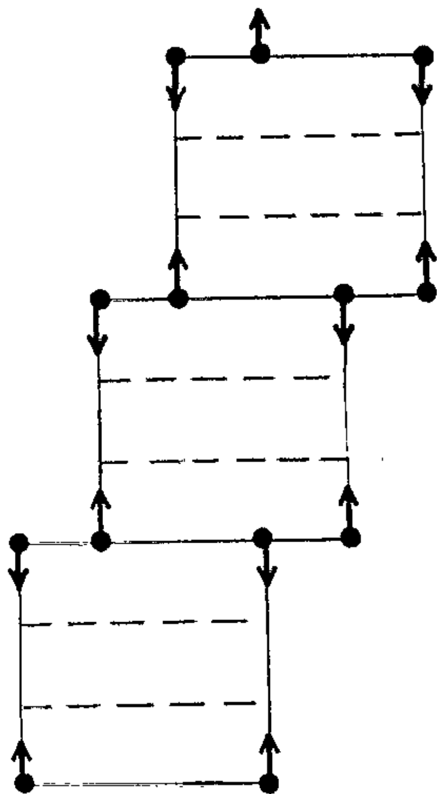
TABLEAU II.

Paramètres de positions et de vibrations thermiques (isotropes) dans $HoCo_3$. *Groupe d'espace* $R\bar{3}m$.

$a = 4{,}99$ Å, $c = 24{,}2_5$ Å (description hexagonale).

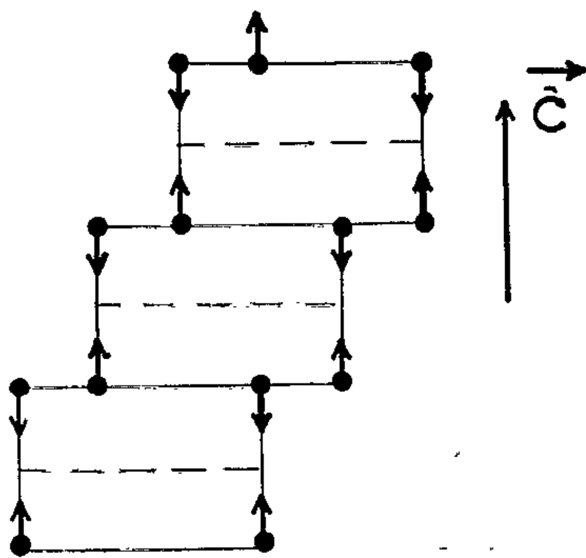
Atomes.	Positions.	*x*.	*z*.	B (Å²).
3 Ho_I	3 *a*	0	0	0,5
6 Ho_{II}	6 *c*	0	0,141	0,6
3 Co_I	3 *b*	0	0,5	1,0
6 Co_{II}	6 *c*	0	0,333	0,6
18 Co_{III}	18 *h*	0,5	0,082	1,1

Légende : *cf.* Tableau I.



T2 Co7

Fig. 1.



T Co3

Fig. 2.

Fig. 1. — Représentation schématique de T_2Co_7.
(Les blocs de trois mailles de TCo_3 sont en traits continus, le glissement des atomes de terre rare T est indiqué par une flèche.)

Fig. 2. — Représentation schématique de TCo_3.
(Les blocs de deux mailles de TCo_3 sont en traits continus, le glissement des atomes de terre rare T est indiqué par une flèche.)

Les deux structures peuvent s'obtenir par empilement selon l'axe $\vec{c}$ du motif TCo_5 (isomorphe de Cu_5Ca) avec substitutions ordonnées d'atomes.

L'unité fondamentale de T_2Co_7 est formée par trois mailles de TCo_5 où l'on remplace un seul atome de cobalt par un atome de terre rare T selon $3\,TCo_5 - Co + T = 2\,T_2Co_7$, avec un léger glissement de T selon $\vec{c}$. Cette unité subit ensuite les translations (0, 0, 0; 2/3, 1/3, 1/3; 1/3, 2/3, 2/3) du rhomboèdre.

L'unité fondamentale de TCo_3 contient deux mailles où l'on a fait la même substitution $Co \rightarrow T$ selon $2\,TCo_5 - Co + T = 3\,TCo_3$.

Cette unité subit les mêmes translations du rhomboèdre. On a d'ailleurs $(1/9)\,c\,(T_2Co_7) \# (1/6)\,c\,(TCo_3) \# c\,(TCo_5)$.

Les figures 1 et 2 décrivent schématiquement la filiation de T_2Co_7 et de TCo_3, à partir de TCo_5 qui apparaît ici comme une unité plus fondamentale que la phase de Laves TCo_2.

L'étude des propriétés magnétiques et la détermination des structures magnétiques des différents composés TCo_3 et T_2Co_7 sont en cours.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) R. VOGEL, *Z. Metallk.* 38, 1947, p. 97.

(2) J. MORIARTY et N. BAENZIGER (non publié, cité par K. A. GSCHNEIDNER dans *Rare Earths Alloys*, Van Nostrand Company, 1961, p. 153).

(3) V. F. NOVY, R. C. VICKERY et E. V. KLEBER, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 588.

(4) D. T. CROMER et C. E. OLSEN, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 689.

(*Centre d'Études nucléaires*,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère*
et *Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*,
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Ordre à courte distance dans les cristaux ioniques : calcul de l'énergie électrostatique.* Note (*) de MM. **Michel Brunel** et **François de Bergevin**, transmise par M. Louis Néel.

Une méthode de calcul des énergies électrostatiques de réseau est généralisée au cas des solutions solides désordonnées. Elle permet un calcul simple de l'énergie à partir du diagramme de diffusion. On applique ceci au spinelle Fe_5LiO_8.

Plusieurs auteurs [(1), (2), (3)] ont émis l'hypothèse d'un ordre à courte distance important dans les solutions solides ioniques; nous avons constaté expérimentalement ce phénomène dans le spinelle Fe_5LiO_8 (4). Nous nous proposons de calculer l'énergie électrostatique associée.

E. F. Bertaut (5) décrit une méthode de calcul des énergies électrostatiques des réseaux ioniques. Il utilise la fonction d'autocorrélation $P(\mathbf{r})$ de la structure dans laquelle chaque ion est affecté d'un poids égal à sa charge. Son résultat, valable pour une structure périodique, s'étend immédiatement à une structure quelconque. La transformée de Fourier de $P(\mathbf{r})$ s'écrit alors

$$\sum_i |\mathcal{F}(\mathbf{h}_i)|^2 \delta(\mathbf{h}-\mathbf{h}_i) + \mathcal{J}(\mathbf{h}),$$

où $\mathcal{F}(\mathbf{h}_i)$ représente un « facteur de structure » et $\mathcal{J}(\mathbf{h})$ une fonction généralement non nulle partout. L'énergie électrostatique est

$$(1)\qquad W = \frac{1}{2\pi V}\sum_i \frac{|\mathcal{F}(\mathbf{h}_i)|^2}{h_i^2}|\varphi(h_i)|^2 + \frac{1}{2\pi}\int \frac{\mathcal{J}(\mathbf{h})}{h^2}|\varphi(h)|^2 dv(\mathbf{h}) - \int_{-\infty}^{+\infty}|\varphi(h)|^2 dh \sum_j q_j^2,$$

$\varphi(h)$, analogue à un facteur de forme, est la transformée de Fourier d'une fonction sphérosymétrique $\sigma(r)$. La dernière intégrale représente la self-énergie des ions.

D'autre part, les intensités de diffraction et de diffusion (de rayons X, neutrons, électrons), $F(\mathbf{h}_i)^2$ et $I(\mathbf{h})$ respectivement, s'obtiennent à partir de la fonction de Patterson de la même manière que $\mathcal{F}(\mathbf{h}_i)^2$ et $\mathcal{J}(\mathbf{h})$ à partir de $P(\mathbf{r})$. Nous allons montrer que dans le cas d'un désordre de substitution binaire, $\mathcal{J}(\mathbf{h})$ est proportionnel à $I(\mathbf{h})$, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire de remonter à la description complète de la structure pour calculer W.

Nous supposons que la structure se compose de :

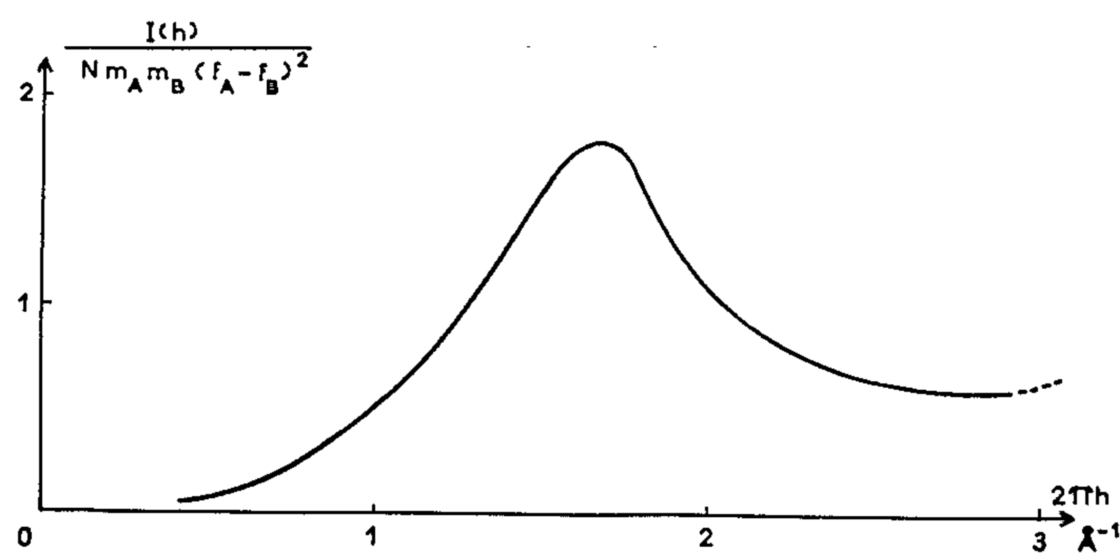
1° un ensemble d'ions, désignés par X, qui peuvent être de plusieurs espèces mais forment une structure périodique;

2° deux types d'ions A et B, répartis sur une ou plusieurs positions cristallographiques qu'ils remplissent entièrement. Ces positions et l'ensemble des atomes X se conservent dans un même groupe d'espace.

Les calculs de $P(\mathbf{r})$ et de la fonction de Patterson s'effectuent de la même façon. Nous utiliserons [6] :

$\star$ le produit de convolution;

$\rho(\mathbf{r})$, soit la répartition des charges, soit la densité électronique dans la structure;



Intensité $I(h)$ diffusée par Fe_5LiO_8 trempé.

$\rho_i(\mathbf{r})$, soit la répartition arbitraire, mais sphérique, des charges de l'ion i, soit la densité électronique du même ion;

$\mathbf{r}_j$, $\mathbf{r}_k$, $\mathbf{r}_l$ les centres des ions A, B, X respectivement;

$N m_A$ et $N m_B$ les nombres d'ions A et B avec $m_A + m_B = 1$;

α_i le paramètre d'ordre à courte distance pour le vecteur $\mathbf{r}_i$.

On a

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_A(\mathbf{r}) \star \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \rho_B(\mathbf{r}) \star \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$$

$$+ \rho_X(\mathbf{r}) \star \sum_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) = S_A(\mathbf{r}) + S_B(\mathbf{r}) + S_X(\mathbf{r}),$$

$$P(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \star \rho(-\mathbf{r}).$$

$S_X(\mathbf{r})$ est une fonction périodique, donc tous les termes de $P(\mathbf{r})$ contenant $S_X(\mathbf{r})$ le sont aussi et n'interviennent pas dans $\mathcal{I}(\mathbf{h})$. Il reste

$$P'(\mathbf{r}) = (S_A(\mathbf{r}) + S_B(\mathbf{r})) \star (S_A(-\mathbf{r}) + S_B(-\mathbf{r})).$$

On peut écrire

$$\rho_A(\mathbf{r}) = m_A\rho_A(\mathbf{r}) + m_B\rho_B(\mathbf{r}) + m_B(\rho_A(\mathbf{r}) - \rho_B(\mathbf{r})),$$

$$\rho_B(\mathbf{r}) = m_A\rho_A(\mathbf{r}) + m_B\rho_B(\mathbf{r}) - m_A(\rho_A(\mathbf{r}) - \rho_B(\mathbf{r})),$$

$$S_A(\mathbf{r}) + S_B(\mathbf{r}) = (m_A\rho_A(\mathbf{r}) + m_B\rho_B(\mathbf{r})) \star \left(\sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)\right)$$

$$+ (\rho_A(\mathbf{r}) - \rho_B(\mathbf{r})) \star \left(m_B \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - m_A \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)\right).$$

Le premier terme étant périodique, $\mathcal{J}(\mathbf{h})$ [ou $\mathrm{I}(\mathbf{h})$] est contenu dans la transformée de Fourier de

$$P''(\mathbf{r}) = (\rho_A(\mathbf{r}) - \rho_B(\mathbf{r})) \star (\rho_A(-\mathbf{r}) - \rho_B(-\mathbf{r})) \star \left(m_B \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - m_A \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)\right) \star \left(m_B \sum_J \delta(-\mathbf{r} - \mathbf{r}_J) - m_A \sum_K \delta(-\mathbf{r} - \mathbf{r}_K)\right).$$

Soit, en représentant par $g(\mathbf{h})$ la partie continue de la transformée de Fourier des derniers facteurs,

$$\mathcal{J}(\mathbf{h}) = (q_A - q_B)^2 |\varphi(h)|^2 g(\mathbf{h}),$$
$$\mathrm{I}(\mathbf{h}) = (f_A(h) - f_B(h))^2 g(\mathbf{h});$$

on peut donc écrire directement $\mathcal{J}(\mathbf{h})$ à partir de $\mathrm{I}(\mathbf{h})$.

Cas du désordre total. — Lorsque le désordre est total, on a (par analogie avec le fond continu de Laüe)

$$\mathcal{J}(\mathbf{h}) = \mathrm{N} m_A m_B (q_A - q_B)^2.$$

En portant ceci dans (1) et en prenant pour la self-énergie

$$\sum q_j^2 = \mathrm{N}(m_A q_A^2 + m_B q_B^2) + \sum q_X^2,$$

il vient, si l'on intègre sur des sphères de rayon h,

$$\mathrm{W} = \frac{1}{2\pi \mathrm{V}} \sum_i \frac{|\mathcal{F}(\mathbf{h}_i)|^2}{h_i^2} |\varphi(h_i)|^2 - \left(\mathrm{N}(m_A q_A + m_B q_B)^2 + \sum q_X^2\right) \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(h)|^2 \, dh.$$

On obtient l'énergie électrostatique du cristal dans lequel les charges A et B ont été remplacées par leur moyenne. Ceci justifie le procédé souvent utilisé pour calculer les énergies d'ordre et dans lequel on représente les ions désordonnés par une charge moyenne [(1), (3), (7)].

Application au spinelle Fe_5LiO_8 : *ordre* 1 Li^+, 3 Fe^{+++} *sur les octaèdres.* — Nous avons mesuré le fond continu diffusé par un échantillon en poudre, désordonné par trempe depuis 800°C. Le point de transition est à 735°C. L'intensité diffusée (*figure*) a été normalisée par comparaison avec les intensités des raies de structure (corrigées de l'agitation thermique) indépendantes de l'ordre. Les diffusions Compton et thermique ont été éliminées en utilisant le fond continu d'un échantillon totalement ordonné à grande distance. Les détails expérimentaux seront publiés ultérieurement avec la détermination des paramètres d'ordre α_i.

La self-énergie étant la même, la différence d'énergie entre les états ordonné et désordonné est, si l'on intègre sur des sphères de rayon h

$$\mathrm{W}_d - \mathrm{W}_0 = 2 \int_0^{\infty} \mathcal{J}(h) |\varphi(h)|^2 \, dh - \frac{1}{2\pi \mathrm{V}} \sum_i \frac{|\mathcal{F}(\mathbf{h}_i)|^2}{h_i^2} |\varphi(h_i)|^2.$$

Ici $\mathbf{h}_i$ décrit les nœuds de surstructure, les $\mathcal{F}(\mathbf{h}_i)$ aux nœuds de structure ne changeant pas entre les deux états.

$\mathcal{I}(h)$ est tiré de l'intensité $I(h)$ observée; $\mathcal{F}(\mathbf{h}_i)$ est calculé. On obtient pour une mole $Fe_{2,5}Li_{0,5}O_4$:

$$W_d - W_0 = 211 - 212\,\text{kcal} = -1\,\text{kcal}.$$

Les erreurs expérimentales sont évaluées à ± 10 kcal. On peut donc dire que la différence est de l'ordre de quelques kilocalories sans pouvoir préciser le signe ([8]). Cette valeur se rapproche cependant beaucoup plus de $RT_c = 2$ kcal/mole que celle de 115 kcal/mole trouvée par référence à l'état totalement désordonné [([1]), ([7])].

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) F. DE BOER, J. H. VAN SANTEN et E. J. VERMEY, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1032.
([2]) E. W. GORTER, *Philips Res. Rep.*, 9, 1954, p. 295-443.
([3]) M. FAYARD, *Thèse*, Paris, 1962, p. 1310.
([4]) M. BRUNEL et F. DE BERGEVIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5628.
([5]) E. F. BERTAUT, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 499.
([6]) J. M. COWLEY, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 1648.
([7]) C. DELORME, *Thèse*, Grenoble, 1956; *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 81, 1958, p. 79.

([8]) Il n'est pas évident que cette différence doive être positive. D'autres effets, comme la polarisation des oxygènes, les déplacements ioniques, interviennent dans l'énergie.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*,
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Mesure des contraintes par photoélasticité dans un cristal cubique transparent.* Note (*) de M. **Bernard Schaeffer**, présentée par M. Jean Wyart.

L'emploi de la photoélasticité dans les cristaux présente une difficulté du fait que, dans le cas général, les directions principales des vibrations lumineuses ne coïncident pas avec les directions des contraintes principales. Cette difficulté n'existe pas dans le cas où la contrainte est parallèle à un élément de symétrie; c'est le cas où nous nous étions placés dans notre Note précédente ([1]). Nous allons montrer comment, dans un cas plus général, la détermination des intensités lumineuses transmises entre polariseurs croisés, pour deux orientations différant de 45°, permet de calculer en chaque point les valeurs $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ et σ_{12} du tenseur des contraintes.

Nous supposerons que nous avons affaire à une contrainte plane s'exerçant dans le plan (001) d'un cristal cubique. Ce plan est un plan de symétrie pour le cristal et, dans le cas présent, pour l'ensemble des phénomènes, en négligeant les effets de bord.

Soient σ_{11}, σ_{22} et σ_{12} les composantes du tenseur des contraintes, rapportées aux axes Ox_1, Ox_2, dirigés suivant [100] et [010].

Lorsque l'éprouvette est libre de contraintes, l'indicatrice optique est une sphère coupant le plan $Ox_1\,Ox_2$ suivant un cercle d'équation :

$$B_0(x_1^2 + x_2^2) = 1, \qquad \text{avec} \quad B_0 = \frac{1}{n_0^2},$$

n_0 étant l'indice du cristal considéré.

Quand l'éprouvette est sous contrainte, l'indicatrice devient un ellipsoïde ([2]) admettant pour plan de symétrie le plan $Ox_1\,Ox_2$ qu'elle coupe suivant une ellipse d'équation :

$$B_{11}x_1^2 + B_{22}x_2^2 + 2B_{12}x_1x_2 = 1.$$

Le milieu se comporte alors comme une lame cristalline biréfringente. Soit α l'angle entre l'une de ses lignes neutres et le polariseur, l'intensité transmise s'écrit :

$$I = I_0 \sin^2\frac{\varphi}{2}\sin^2 2\alpha,$$

où φ est la différence de phase entre les deux vibrations principales. Dans notre cas, comme l'angle φ est faible (inférieur à 20°) on peut remplacer le sinus par l'arc, ce qui donne :

$$I = I_0\left(\frac{\varphi}{2}\right)^2 \sin^2 2\alpha.$$

Soit θ l'angle entre la ligne neutre considérée ci-dessus et l'axe Ox_1. Dans le cas particulier où les polariseurs sont parallèles aux axes de coordonnées, on a $\alpha = \theta$, et, par suite :

$$I_1 = I_0 \left(\frac{\varphi}{2}\right)^2 \sin^2 2\theta.$$

Si les polariseurs font un angle de 45° avec les axes de coordonnées, $\alpha = \theta + (\pi/4)$, d'où

$$I_2 = I_0 \left(\frac{\varphi}{2}\right)^2 \cos^2 2\theta.$$

On a pour φ la valeur

$$\varphi = \frac{2\pi e}{\lambda}(n_1 - n_2),$$

n_1 et n_2 étant les indices de réfraction principaux et e l'épaisseur de la lame.

Soient B_1 et B_2 les imperméabilités diélectriques principales ($B_1 = 1/n_1^2$, $B_2 = 1/n_2^2$); comme n_1 et n_2 sont peu différents, on peut écrire en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur à un :

$$\varphi = -\frac{\pi e n_0^3}{\lambda}(B_1 - B_2).$$

En remplaçant φ par sa valeur dans les expressions de I_1 et de I_2, on obtient

$$I_1 = I_0 \left(\frac{\pi e n_0^3}{2\lambda}\right)^2 (B_1 - B_2)^2 \sin^2 2\theta,$$

$$I_2 = I_0 \left(\frac{\pi e n_0^3}{2\lambda}\right)^2 (B_1 - B_2)^2 \cos^2 2\theta.$$

Or, on montre facilement les relations suivantes :

$$B_{11} - B_{22} = (B_1 - B_2)\cos 2\theta,$$

$$B_{12} = + \frac{B_1 - B_2}{2}\sin 2\theta.$$

On en déduit

$$I_1 = I_0 \left(\frac{\pi e n_0^3}{\lambda}\right)^2 B_{12}^2,$$

$$I_2 = I_0 \left(\frac{\pi e n_0^3}{2\lambda}\right)^2 (B_{11} - B_{22})^2.$$

Les imperméabilités sont reliées aux contraintes; on a en particulier, dans le système cubique,

$$B_{11} - B_{22} = (q_{11} - q_{12})(\sigma_{11} - \sigma_{22}),$$

$$B_{12} = q_{44}\sigma_{12}.$$

Les q_{ij} étant les coefficients piézo-optiques [3]; on en déduit

$$\sigma_{12} = \pm \frac{\lambda}{\pi e n_0^3 q_{44}} \sqrt{\frac{I_1}{I_0}},$$

$$\frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{2} = \pm \frac{\lambda}{\pi e n_0^3 (q_{11} - q_{12})}, \sqrt{\frac{I_2}{I_0}}.$$

On voit qu'il faut mesurer trois valeurs de l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon, à savoir : I_0 intensité entre polariseurs parallèles, I_1 intensité entre polariseurs croisés orientés parallèlement et perpendiculairement à [100] et I_2 intensité entre polariseurs croisés orientés à 45° de la position précédente.

Ces mesures permettent de calculer σ_{12} et la différence $\sigma_{11} - \sigma_{22}$, le signe étant déterminé à l'aide d'une lame teinte sensible. De là, il est possible de calculer la différence des contraintes principales et leur direction.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) C. Dupuy, H. Saucier et B. Schaeffer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4170.
(2) J. F. Nye, *Propriétés physiques des cristaux*, Paris, 1961.
(3) R. S. Krishnan, *Progress in crystal physics*, New York, 1958.

(*Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie, Faculté des Sciences, 1, rue Blessig, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Une méthode de mesure très simple des temps de relaxation spin-réseau en résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de MM. **Enrique Zueco** et **Jacques Pescia**, présentée par M. Alfred Kastler.

On détermine simplement T_1 à l'aide de la mesure des deux fréquences et du rapport de deux puissances. Le calcul est développé à partir des équations de Bloch. Une discussion des résultats de ce calcul permet de comparer cette méthode à la méthode initiale de Hervé et Pescia. On indique la précision qui devrait être obtenue sur les mesures de T_1.

Introduction. — Dans le but de déterminer les temps T_1 très courts (10^{-6} à 10^{-8} s), qu'on rencontre fréquemment dans les expériences de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.), Hervé et Pescia ont imaginé une méthode qui s'avère précise, mais dont la réalisation expérimentale est assez longue [(1), (2)].

Nous présentons ici une simplification importante de cette méthode.

1. Rappel du principe de la méthode de Hervé et Pescia. — Le champ hyperfréquence est modulé en amplitude à une fréquence $\Omega/2\pi = F$. On détecte, dans une bobine captrice voisine de l'échantillon et coaxiale au champ directeur la quantité $s = |dM_z/dt|$, où M_z désigne la composante le long du champ directeur de l'aimantation macroscopique.

Si la loi $s(\Omega)$ est connue on peut en déduire la valeur du temps de relaxation T_1. Mais la détermination expérimentale de la loi $s(\Omega)$ apparaît assez longue à réaliser pour deux raisons :

1° Un tracé correct de la courbe $s(\Omega)$ ne peut se faire qu'à partir d'un nombre suffisant de points, dix au moins;

2° Le signal s, trop faible pour pouvoir être mesuré directement, doit nécessairement être amplifié. Or le gain de l'amplificateur varie avec la fréquence et la connaissance de la loi $s(\Omega)$ exige donc un étalonnage préalable de cet amplificateur.

2. Principe de la méthode simplifiée. — On utilise toujours un champ hyperfréquence modulé en amplitude et une détection de la quantité $s = |dM_z/dt|$.

En choisissant une fréquence de modulation F_1 donnée, on fait croître la puissance hyperfréquence (pour simplifier l'exposé dans la suite de ce texte, nous confondrons la puissance hyperfréquence avec la quantité $a = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ qui lui est proportionnelle), jusqu'à ce que le signal s passe par un maximum : soit $\overline{a}_1$ la valeur correspondante de a. On répète l'opération en se plaçant à une autre fréquence F_2, ce qui fournit pour a une nouvelle valeur $\overline{a}_2$. Le calcul qui va être présenté au prochain paragraphe montre que T_1 peut être déterminé simplement à partir des trois quantités : F_1, F_2 et $\overline{a}_1/\overline{a}_2$.

Calcul. — Le signal utilisé étant pris à la résonance, il est légitime d'effectuer le calcul à l'aide des équations de Bloch [([4]), ([5]), ([6])]. En introduisant un champ H_1 modulé en amplitude et en supposant le taux de modulation faible, on peut résoudre les équations de Bloch à l'aide d'une méthode de perturbation. Il vient pour $s(\Omega)$ l'expression

$$(1) \qquad s = \left| \frac{dM_z}{dt} \right| = \Omega \,|\, \varepsilon \,|,$$

où ε désigne la partie variable de M_z ($M_z = M_0 + \varepsilon e^{j\Omega t}$).

Dans les conditions où nous opérons, il est montré dans (2) que ε a pour expression

$$(2) \qquad \varepsilon \alpha \frac{a\left(1 + J\frac{\Omega T_2}{2}\right)\left(1 + \frac{(\partial\omega)^2 T_2^2}{1 + J\Omega T_2}\right)}{(1 + a + (\partial\omega)^2 T_2^2)\left[a + (1 + J\Omega T_1)\left(1 + J\Omega T_2 + \frac{(\partial\omega)^2 T_2^2}{1 + J\Omega T_2}\right)\right]},$$

où $\partial\omega$ désigne l'écart entre les pulsations radiofréquence et de Larmor.

En fait, on réalise en général des conditions expérimentales telles que l'inégalité

$$(3) \qquad \Omega \ll \frac{1}{T_2}$$

soit vérifiée. Les expressions (1) et (2) se simplifient alors et en se plaçant, de plus, à la résonance ($\partial\omega = 0$), il vient finalement pour s

$$(4) \qquad s = s_0 \alpha \frac{a\Omega}{(1 + a)[(1 + a)^2 + \Omega^2 T_1^2]^{\frac{1}{2}}}.$$

Dans la méthode initiale de Hervé et Pescia ([1]), on devait tracer plusieurs courbes $s_0(\Omega)$, chacune correspondant à une valeur de a. Dans la méthode nouvelle présentée ici, on cherche simplement pour Ω donnée la valeur de a qui rend maximale la fonction s_0. T_1 pourra s'obtenir en répétant cette opération pour deux valeurs différentes de Ω.

3. Détermination du maximum de s_0. — La recherche du maximum de s_0 se ramène à la solution de l'équation

$$(5) \qquad F(a) = (1 + a)^2(1 - a) + \Omega^2 T_1^2 = 0.$$

Quelle que soit la valeur de Ω, l'équation possède une racine positive $\overline{a}$, qui correspond à un maximum de s_0.

Pour le calcul de $\overline{a}$, deux cas sont à distinguer :

Premier cas, $\Omega T_1 < 1/3$: La résolution de (6) peut alors s'effectuer très facilement et donne

$$(6) \qquad \overline{a} = 1 + \frac{\Omega^2 T_1^2}{4}.$$

Expérimentalement, on procédera de la manière suivante : on observe le signal de résonance s_0 avec une certaine fréquence de modulation $\Omega_1/2\pi$

et une certaine puissance hyperfréquence a_1. On laisse Ω_1 constant et l'on fait croître a à partir de a_1 jusqu'à ce que le signal observé s_0 présente un maximum. Soit $\overline{a}_1$ la valeur de a correspondante. On répète l'opération à partir d'une autre fréquence $\Omega_2/2\pi$ et l'on parvient à une seconde valeur de a, soit $\overline{a}_2$.

On peut écrire

$$\frac{\overline{a}_2}{\overline{a}_1}=\frac{1+\frac{\Omega_2^2 T_1^2}{4}}{1+\frac{\Omega_1^2 T_1^2}{4}}, \tag{7}$$

soit

$$T_1=\frac{2}{\Omega_1}\left[\frac{\left(1-\frac{\overline{a}_2}{\overline{a}_1}\right)}{\left[\frac{\overline{a}_2}{\overline{a}_1}-\left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\right)^2\right]}\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{8}$$

T_1 pourra donc être déterminé à partir des trois quantités Ω_1, Ω_2 et $\overline{a}_2/\overline{a}_1$.

La mesure de Ω_1 et de Ω_2 peut être réalisée avec grande précision. De même, $\overline{a}_2/\overline{a}_1$, rapport entre deux valeurs de la puissance hyperfréquence, peut être connu avec précision (²).

Deuxième cas, $\Omega T_1 > 1/3$: La résolution de (5) ne peut se faire simplement comme ci-dessus. On doit effectuer une résolution numérique en particularisant la valeur de ΩT_1. Cette résolution peut aisément se faire, soit à la machine à calculer, soit à l'aide des tables (³).

Soit $f(\Omega_2, T_1)$ la solution de (5). La formule (7) ci-dessus est alors remplacée par la suivante :

$$\frac{\overline{a}_2}{\overline{a}_1}=\frac{f(\Omega_2, T_1)}{1+\frac{\Omega_1^2 T_2^2}{4}}; \tag{7 bis}$$

de (7 *bis*) on peut tirer la valeur de T_1, qui, comme plus haut, est seulement fonction des quantités Ω_1, Ω_2 et $\overline{a}_2/\overline{a}_1$.

4. Discussion. — La méthode est réalisable avec deux valeurs quelconques de $\overline{a}_1$ et $\overline{a}_2$, mais, en pratique, on devra opérer avec des valeurs $\overline{a}_1$ et $\overline{a}_2$ dont le rapport soit assez différent de 1 pour que sa détermination expérimentale puisse se faire avec une précision suffisante. C'est pourquoi les expériences correspondront au cas $\Omega T_1 > 1/3$ [équation (7 *bis*)]. Les deux quantités $\overline{a}_1$ et $\overline{a}_2$ seront obligatoirement supérieures à 1, ce qui implique une saturation suffisante de la résonance. Nos calculs ont été effectués dans l'hypothèse où T_1 est très supérieur à T_2, hypothèse qui correspond à la majorité des expériences de R. P. E.

Précision. — La précision est ici limitée par l'appréciation des maximums de s_0.

Dans la méthode de Hervé et Pescia, l'erreur principale provenait des difficultés qu'on rencontrait pour déterminer une asymptote.

Dans les deux méthodes les erreurs sont du même ordre de grandeur et doivent permettre de déterminer T_1 en commettant une erreur inférieure à 5 %.

Exemple numérique d'application de cette méthode. — Soit un corps paramagnétique tel que $T_1 = 10^{-7}$ s et $T_2 = 10^{-8}$ s.

En opérant avec des fréquences

$$\frac{\Omega_1}{2\pi} = 50 \text{ kHz} \qquad \text{et} \qquad \frac{\Omega_2}{2\pi} = 1{,}6 \text{ MHz},$$

on doit réaliser des champs tournants $(H_1)_1 = 1{,}82$ Oe et $(H_1)_2 = 2$ Oe.

Dans une cavité présentant une surtension de 1500 pour une fréquence de 9 200 MHz, ces champs sont obtenus à l'aide de puissances hyperfréquences respectivement égales à 3,35 et 3,68 W, valeurs facilement réalisables en pratique.

Conclusion. — Nous avons présenté ci-dessus une simplification importante de la méthode de Hervé et Pescia, simplification qui conserve les principaux avantages de la méthode initiale puisqu'elle ne requiert ni la connaissance de T_2 ni celle de H_1. De plus, cette nouvelle méthode s'avère plus rapide expérimentalement que celle dont elle est dérivée.

Nous développons actuellement des expériences utilisant cette méthode. Les résultats obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) Hervé et Pescia, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 655.
(2) Pescia, *Thèse*; *Ann. Phys.*, 13e série, 9, 1965.
(3) Boll, *Tables numériques universelles*, Dunod, 1957.
(4) Provotorov, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 14, 1962, p. 1126.
(5) Halbach, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1230.
(6) Hubbard et Rowland, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 1275.

(*Institut d'Électronique*, Bâtiment 220, *Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Remarques sur l'étude de la distribution des impulsions des protons ou des particules α dans les noyaux à l'aide des réactions* $(p, 2p)$ *ou* $(p, p\alpha)$. Note (*) de Mlle **Tosisko Yuasa** et M. **Eid Hourany**, présentée par M. Francis Perrin.

Formulation de la limite cinématique pour l'impulsion du noyau de recul, $\vec{P}_R$, de la réaction $(p, 2p)$ ou $(p, p\alpha)$ provoquée dans le noyau par un proton d'une centaine de mégaélectrons-volts. L'étude de cette limitation nous permet d'évaluer son influence sur la distribution des quantités de mouvement du proton ou de la particule α dans le noyau obtenu à l'aide de $\vec{P}_R$.

A une centaine de mégaélectrons-volts, l'étude de la distribution des valeurs absolues des impulsions des protons ou des particules α, $|\vec{P}|$ dans le noyau, se fait à l'aide de celles des noyaux de recul, $|\vec{P}_R|$, calculées dans la réaction $(p, 2p)$ ou $(p, p\alpha)$, en admettant l'hypothèse de l'approximation d'impulsion, d'après

$$(1)\qquad \begin{cases} \vec{P}_0 = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 + \vec{P}_R, \\ E_0 = E_1 + E_2 + E_R + E_L, \\ \vec{P}_R = -\vec{P}, \end{cases}$$

où $\vec{P}_0$, $\vec{P}_1$ et $\vec{P}_2$ représentent les impulsions des protons incident et diffusé et celle du proton ou de la particule α cible; E_0, E_1 et E_2 les énergies cinétiques correspondantes; E_R et E_L les énergies du noyau de recul et de liaison.

Cette distribution obtenue pour la diffusion coplanaire et symétrique (dans laquelle les deux particules, proton diffusé et proton ou α de cible forment un angle égal avec la direction du proton incident) doit être identique à celle qui est obtenue pour la diffusion en 4π, le mouvement des protons nucléaires devant être isotrope par rapport au centre du noyau et donc indépendant de $\theta (= \pi - \theta_R)$.

Or, les expériences effectuées avec ^{12}C, à l'aide d'une chambre à bulles, pour observer la réaction $(p, 2p)$ (1) ou $(p, p\alpha)$ (2) en 4π montrent un nombre de grandes valeurs d'impulsions $|\vec{P}_R|$ dans cette distribution, supérieur à celui obtenu pour les événements coplanaires et symétriques avec des méthodes électroniques (3) ou à celui obtenu avec les événements uniquement coplanaires (4).

Cet écart peut être dû à plusieurs raisons. En particulier, la limite cinématique pour $|\vec{P}_R|$ — fonction de $|\vec{P}_0|$ et θ_R — se manifeste différemment dans ces deux cas; dans le premier cas [(1), (2)], elle influence non seulement les valeurs maximales mais aussi la forme de la distribution,

puisque nous totalisons tous les événements de $|\vec{P}_R|$ correspondant à des θ_R différents [en réalité on totalise en deux parties : $0 \leq \theta_R \leq \pi/2$ et $\pi/2 \leq \theta_R \leq \pi$ pour comparer avec les distributions pour $\theta_R = 0$ et π dans les expériences $(p, 2p)$ ([3])], tandis que dans le cas ([3]) elle n'influence que les valeurs maximales [soit pour $\theta_R = 0$, soit pour $\theta_R = \pi$ dans $(p, 2p)$].

En effet, les valeurs maximales de $|\vec{P}_R|$ s'exprimant en fonction de $|\vec{P}_0|$, θ_R et E_L sont obtenues à partir de la formule (1) pour $(p, 2p)$ par

$$(2)\quad |\vec{P}_R|_{max}/|\vec{P}_0| = M_R \left\{ \cos\theta_R + [\cos^2\theta_R + (M_R + 2m)(1 - 2\alpha)/M_R]^{\frac{1}{2}} \right\}/(M_R + 2m),$$

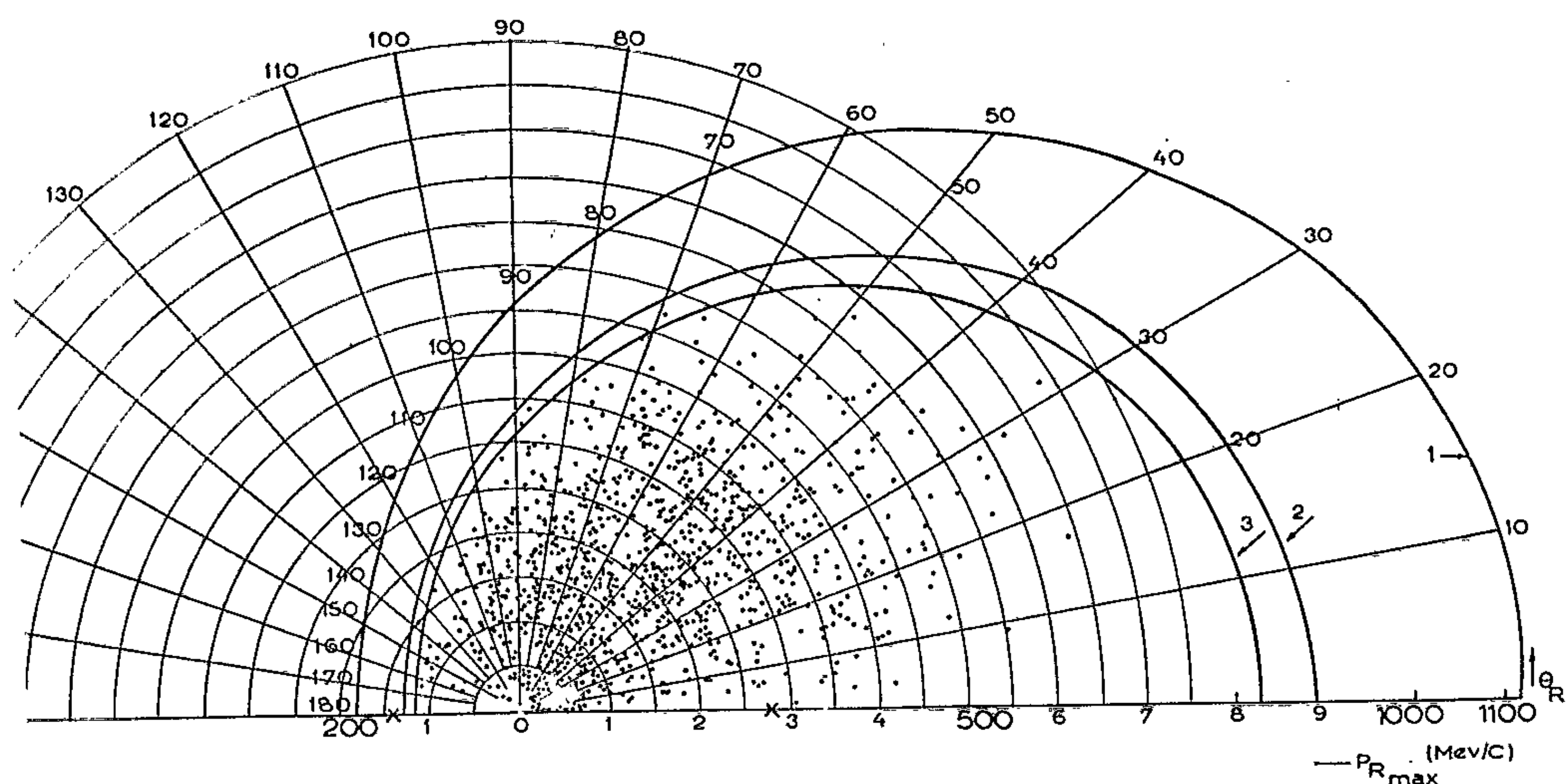


Fig. 1.

$|\vec{P}_R|_{max}$ calculées pour $(p, 2p)_p$.
Courbe 1 : pour $E_0 = 150$ MeV;
» 2 : pour $E_0 = 100$ MeV;
» 3 : pour $E_0 = 90$ MeV;

Points : extrémités des $\vec{P}_R$ expérimentales.

où $\alpha \equiv E_L/E_0$ et $E_L = 16$ MeV pour la réaction $(p, 2p)$ avec le proton-p de ^{12}C aboutissant à l'état fondamental de ^{11}B et pour $(p, p\alpha)$ par

$$(3)\quad |\vec{P}_R|_{max}/|\vec{P}_0| = M_R \left\{ \cos\theta_R + [\cos^2\theta_R + (M_R + M + m)(M - \alpha(M + m))/m M_R]^{\frac{1}{2}} \right\}/(M_R + M + m),$$

où $\alpha \equiv E_L/E_0$ et $E_L = 7{,}3$ et $10{,}3$ MeV pour la particule α de ^{12}C à l'état-s et aboutissant à l'état fondamental et au premier état excité de ^8Be, où M_R, M et m désignent les masses du noyau de recul, de la particule α et du proton.

Les courbes représentant ces limites cinématiques sont présentées dans les figures 1 (courbes 1, 2 et 3 pour $E_0 = 150$, 100 et 90 MeV) et 2 (courbe 1

pour l'état fondamental et courbe 2 pour l'état de 3 MeV de ^{8}Be pour $E_0 = 90$ MeV).

Nous avons également rapporté dans ces deux figures les extrémités de nos $|\vec{P}_R|$ expérimentales obtenues pour ^{12}C ($50 < E_0 \leqq 110$ MeV) [(1), (2)].

D'après ces deux figures, on constate :

1° La distribution des $|\vec{P}_R|$ observée en 4π doit être, en effet, déformée par la limite cinématique lorsque E_0 n'est pas suffisamment grande.

2° La différence de cette limite cinématique pour $\theta_R \leqq \pi/2$ et $\theta_R \geqq \pi/2$ est plus grande dans $(p, 2p)$ que dans $(p, p\alpha)$.

3° On n'observe pas d'événements de grande impulsion dans la région de $\theta_R < 10°$ dans le cas $(p, 2p)$ bien qu'il n'existe pas de

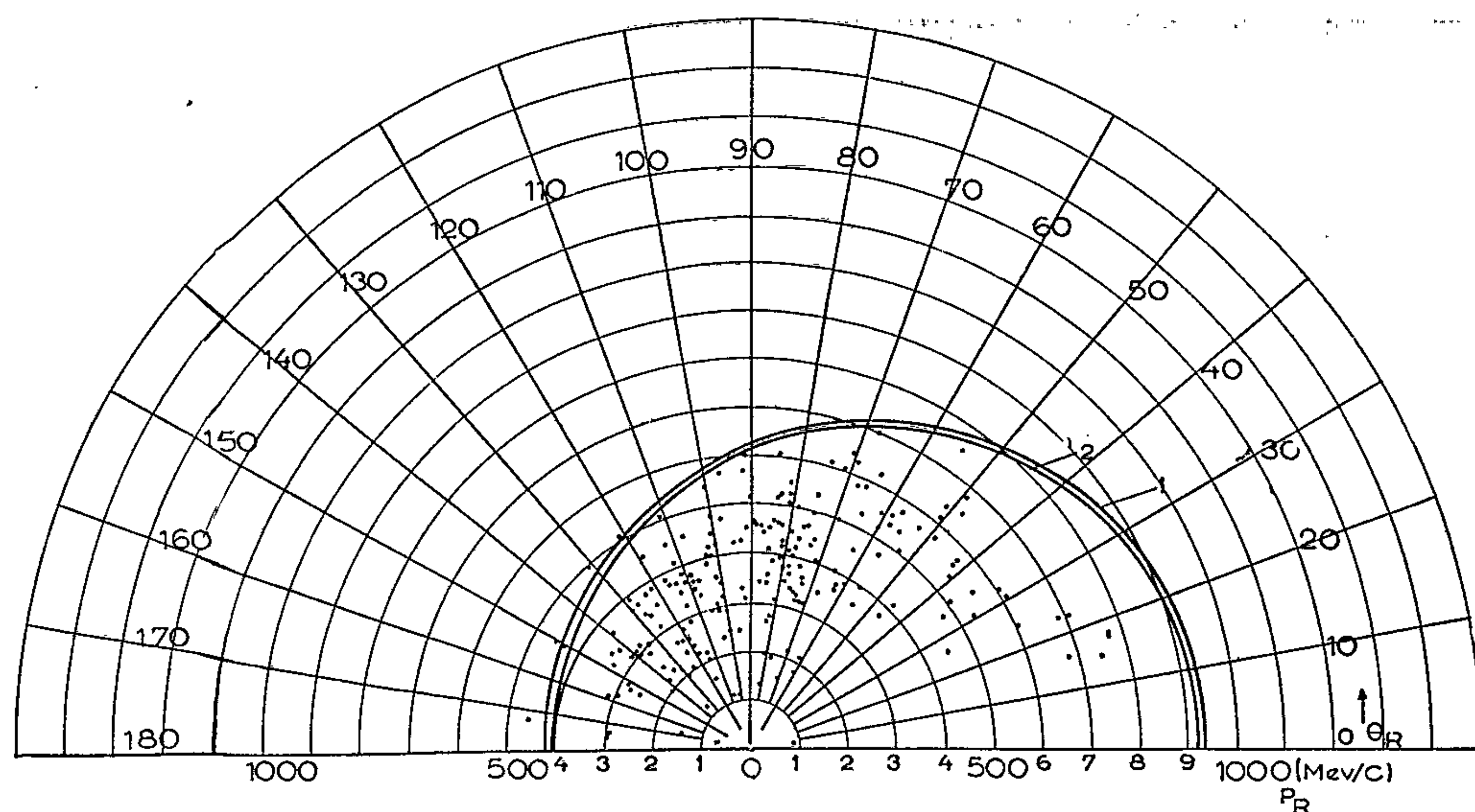


Fig. 2.

$|\vec{P}_R|_{max}$ calculées pour $(p, p\alpha)$.
Courbe 1 : pour $E_L = 7{,}3$ MeV;
» 2 : pour $E_L = 10{,}3$ MeV;
Points : extrémités des $\vec{P}_R$ expérimentales.

limitation cinématique. Dans l'expérience (3) faite avec $E_0 = 150$ MeV par Riou et coll. avec les événements coplanaires et symétriques, la valeur maximale de $|\vec{P}_R|$ observée pour $\theta_R = 0$ est également très inférieure à la limite cinématique, tandis que celle pour $\theta_R = \pi$ n'en est pas très loin. (Ces deux valeurs de $|\vec{P}_R|_{max}$ sont représentées par des croix dans la figure 1.) La borne des $|\vec{P}_R|$ observées pour $\theta_R < 10°$ est donc indépendante de la limite cinématique, mais doit être liée à la faible probabilité d'observer des événements pour de petits angles θ_R.

4° On observe dans les cas $(p, 2p)$, des événements ayant une très grande impulsion $|\vec{P}_R|$ dans la région de $\theta_R > 20°$. Ils sont dus en partie à la grande probabilité d'observer des événements pour $\theta_R > 20°$, mais ils résulteraient aussi d'une corrélation de nucléons ([3]) ou d'autres effets.

D'après cette analyse, nous concluons, que, pour que la distribution des $|\vec{P}_R|$ soit analogue à celle des $|\vec{P}|$ il faudrait, soit utiliser E_0 suffisamment grande [$\gtrsim$ 600 MeV pour $(p, 2p)$, et $\gtrsim$ 200 MeV pour $(p, p\alpha)$] et mesurer en 4π, soit étudier la distribution des $|\vec{P}_R|$ dans le domaine de θ_R, où la limite cinématique n'intervient pas. Lorsqu'on étudie uniquement dans le domaine $\theta_R \sim 0$, il faut avoir une statistique suffisante et une grande résolution angulaire.

Indépendamment de cette limite cinématique, il existe d'autres effets qui influencent différemment la distribution des $|\vec{P}_R|$ dans la diffusion en 4π et celle qui est coplanaire : section efficace p-p libre ou p-α libre dépendant de E_0 relative (et aussi de $\vec{P}_0 - \vec{P}_1$ pour α), corrélation des nucléons et distorsion des ondes des particules incidente et émise.

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) T. Yuasa, M. Poulet et A. Michalowicz, *Internat. Symposium*, Padua, septembre 1962, Gordon and Breach, p. 66; T. Yuasa et M. Poulet, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 1062. *Voir* aussi ([5]).

([2]) T. Yuasa, *Phys. Lett.*, 8, 1964, p. 318; T. Yuasa et E. Hourany, *Amer. Phys. Soc. Topical Conf.*, Gatlinburg, octobre 1964 (à paraître). *Voir* aussi ([5]).

([3]) J. P. Garron, J. C. Jacmart, M. Riou et C. Ruhla, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 622; J. P. Garron, J. C. Jacmart, M. Riou, C. Ruhla, J. Teillac et K. Strauch, *Nucl. Phys.*, 37, 1962, p. 126; M. Riou, *Intern. Symposium*, Padua, *Ibid.*, p. 18; Y. Sakamoto, *Progress. Theor. Phys.*, 28, 1962, p. 803; C. Ruhla, M. Riou, J. P. Garron, J. C. Jacmart, M. Liu et L. Valentin, *Phys. Lett.*, 6, 1963, p. 282.

([4]) A. H. James et H. G. Pugh, *Nucl. Phys.*, 42, 1963, p. 441.

([5]) A. R. Bowden, M. R. Bowman et T. Yuasa, *Congrès Intern. de Physique nucléaire*, Paris, juillet 1964 (à paraître); M. R. Bowman, *Thèse*, Oxford, 1964.

(*Institut du Radium,*
Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire,
Faculté des Sciences de l'Université de Paris,
15, *avenue Georges-Clémenceau, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Déplacement de la résonance dans des transitions à plusieurs quanta.* Note (*) de MM. **Henri Ottavi** et **Jacques Pommier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons généralisé au cas de transitions à plusieurs quanta l'étude de l'effet Bloch-Siegert déjà effectuée pour les transitions à un seul quantum ([1]).

Des transitions à plusieurs quanta ont été mises en évidence [([2]), ([3])] au moyen d'un dispositif de prépolarisation et d'analyse; nous étudions ici le déplacement de la résonance et l'élargissement des raies lorsque varie l'amplitude du champ excitateur.

Résultats expérimentaux. — Les moments nucléaires de l'échantillon liquide en écoulement sont polarisés en champ fort (10 kgauss environ), puis mis en présence d'un champ magnétique directeur $h_0 = \omega_0/\gamma = 0,7$ Gauss et d'un champ excitateur rectiligne de pulsation $\omega = \omega_0/n$ et d'amplitude h_1, faisant avec le champ directeur un angle α; les transitions éventuelles entraînent une dépolarisation mise en évidence dans un analyseur disposé en aval sur le courant liquide et constitué par un montage de Bloch dans les conditions de résonance à la fréquence de 20 kHz.

Pour $\alpha = 90°$, la théorie prévoit et l'expérience montre que des transitions ne sont possibles que pour n impair; nous l'avons vérifié pour $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$.

Pour $\alpha = 45°$, les résultats obtenus quand $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$ sont représentés par les trois séries de raies de la figure 1.

On observe que la résonance se déplace vers un champ statique plus faible $h = h_0 - \Delta h$.

La figure 2 montre les variations de $\sqrt{\Delta h/h_0}$ en fonction de h_1/h_0 pour différentes valeurs de n; la linéarité de ces variations vérifie une loi de déplacement de la forme : $\Delta h = k h_1^2$.

Le champ directeur h_0 a été dans une première série d'expériences un champ statique et dans une deuxième série d'expériences un champ efficace dans un trièdre tournant ([4]); les résultats sont identiques dans les deux cas.

Étude théorique élémentaire. — La projection transversale du champ rectiligne excitateur h_1 est la somme de deux composantes de module $\hat{h}_1 = (1/2).\ h_1 \sin\alpha$ tournant aux pulsations $+\omega$ et $-\omega$ autour du champ directeur $\vec{h}$ voisin de $\vec{h}_0$, avec $\gamma h_0 = \omega_0 = n\omega$.

Si l'on se place dans le trièdre tournant autour de $\vec{h}$ avec la composante de pulsation $-\omega$ (*fig.* 3 *a*), le champ directeur devient :

$$h' = \sqrt{\left(h + \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + \hat{h}_1^2},$$

voisin de $(n+1)\,\omega/\gamma$; s'ajoutent à cela l'autre composante qui tourne à $2\,\omega$ autour de $\vec{h}'$, et la projection longitudinale de $\vec{h}_1$ sur $\vec{h}$, pratiquement alignée avec $\vec{h}'$.

Dans le tièdre tournant autour de $\vec{h}'$ à la pulsation $2\,\omega$ (*fig.* 3 *b*) le champ directeur résultant est

$$h'' = \sqrt{\left(h' + 2\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + \hat{h}_1^2}$$

vérifiant à des termes en h_1 du quatrième ordre près : $h'' = (n-1)\,\omega/\gamma$.

Ainsi

$$\sqrt{\left(h + \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + \hat{h}_1^2} = h' = \sqrt{\left[(n-1)\frac{\omega}{\gamma}\right]^2 - \hat{h}_1^2} + 2\frac{\omega}{\gamma},$$

soit

$$n\frac{\omega}{\gamma} - h \simeq \frac{1}{2}\gamma\hat{h}_1^2\left[\frac{1}{\omega + \gamma h} - \frac{1}{(n-1)\,\omega}\right]$$

et

$$\Delta h = h_0 - h = \frac{n^2}{n^2-1}\,\frac{\sin^2\alpha}{4}\,\frac{h_1^2}{h_0}.$$

Pour $\alpha = 90^{\circ}$,

$$\Delta h = \frac{1}{4}\,\frac{n^2}{n^2-1}\,\frac{h_1^2}{h_0};$$

cette relation se trouve vérifiée à 6 % près pour $n = 3$.

Pour $\alpha = 45^{\circ}$,

$$\Delta h = \frac{1}{8}\,\frac{n^2}{n^2-1}\,\frac{h_1^2}{h_0},$$

relation représentée sur la figure 2 par trois segments de droites; on constate l'accord avec l'expérience à la largeur de raie près.

Largeur de raies. — Pour chaque valeur de n, le pointé du sommet de la raie devient très vite imprécis car la largeur de raie croît énormément avec h_1.

En utilisant la méthode de calcul des probabilités de transitions exposée par J. Winter dans sa thèse ([5]), on peut montrer que l'intensité de la transition à n quanta produite par un champ alternatif de pulsation $\omega_0/n = \gamma\,(h_0/n)$ est la même que celle que produirait un champ t_n tournant à la vitesse angulaire ω_0/n dans un plan normal à un champ statique h_0/n (transition à un quantum) la valeur de t_n étant donnée par la formule

$$t_n = \frac{h_n^1}{h_0^{n-1}} f_n(\alpha)$$

Pour $n = 3$, 4 et 5, f_n s'écrit

$$f_3(\alpha) = \frac{9}{16}\left[\sin\alpha\cos^2\alpha - \frac{1}{8}\sin_3\alpha\right], \qquad f_4(\alpha) = \frac{2}{9}\left[\sin^3\alpha\cos\alpha - 3\sin\alpha\cos^3\alpha\right]$$

et

$$f_5(\alpha) = \frac{625}{512}\left[\frac{2}{3}\sin\alpha\cos^4\alpha - \frac{29}{72}\sin^3\alpha\cos^2\alpha + \frac{\sin^5\alpha}{64}\right].$$

Cette relation montre que plus n est grand, plus il faut un champ h_1 intense pour observer des transitions ([2]).

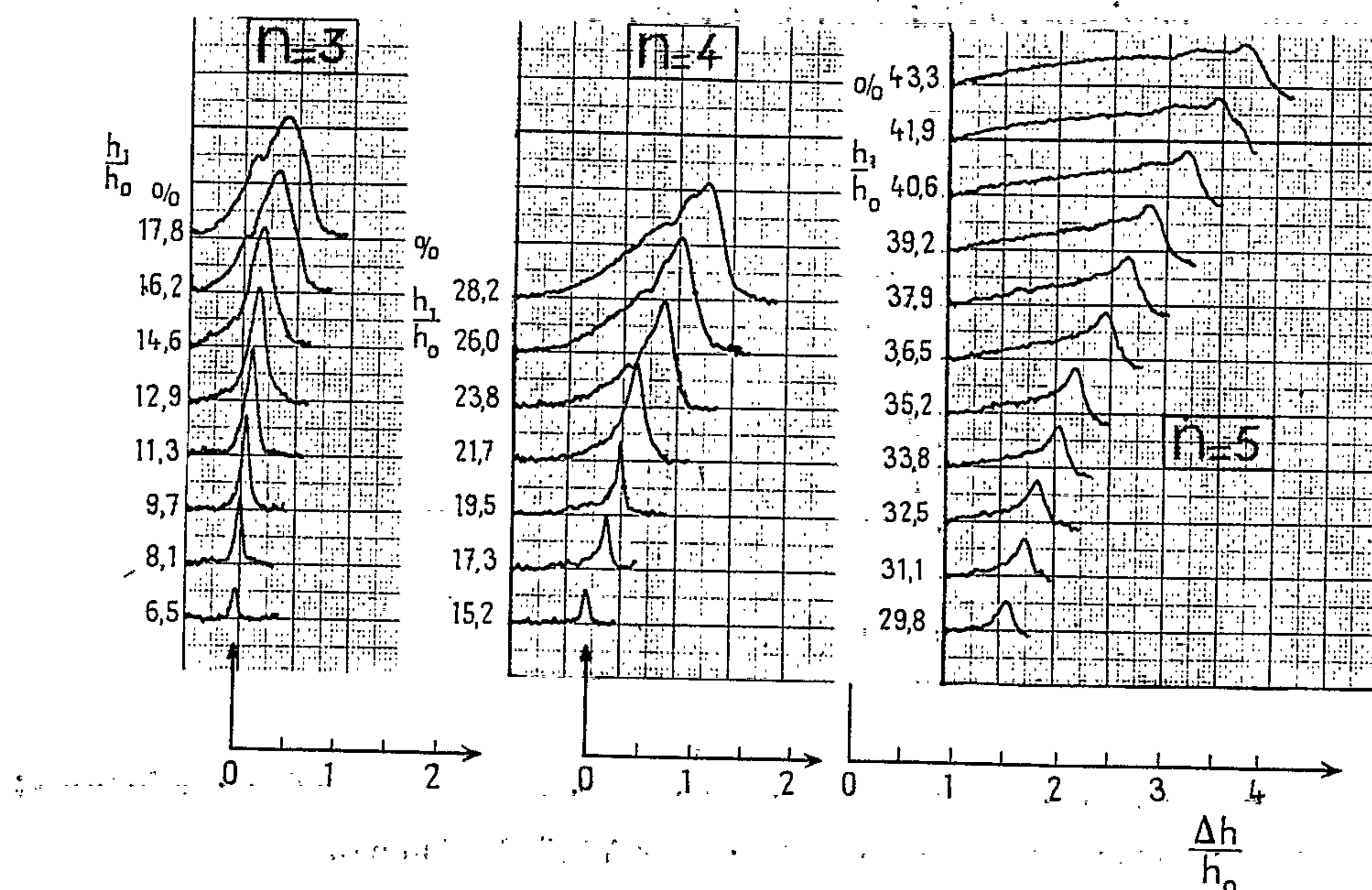


Fig. 1. — Signal de R. M. N. dans l'analyseur en fonction du champ directeur $h = h_0 - \Delta h$ pour différentes valeurs de l'amplitude h_1 du champ rectiligne sinusoïdal excitateur, dans le cas où $\alpha = 45°$; un repère indique pour chaque série de mesures l'emplacement de la raie obtenue pour $\omega = \omega_0$.

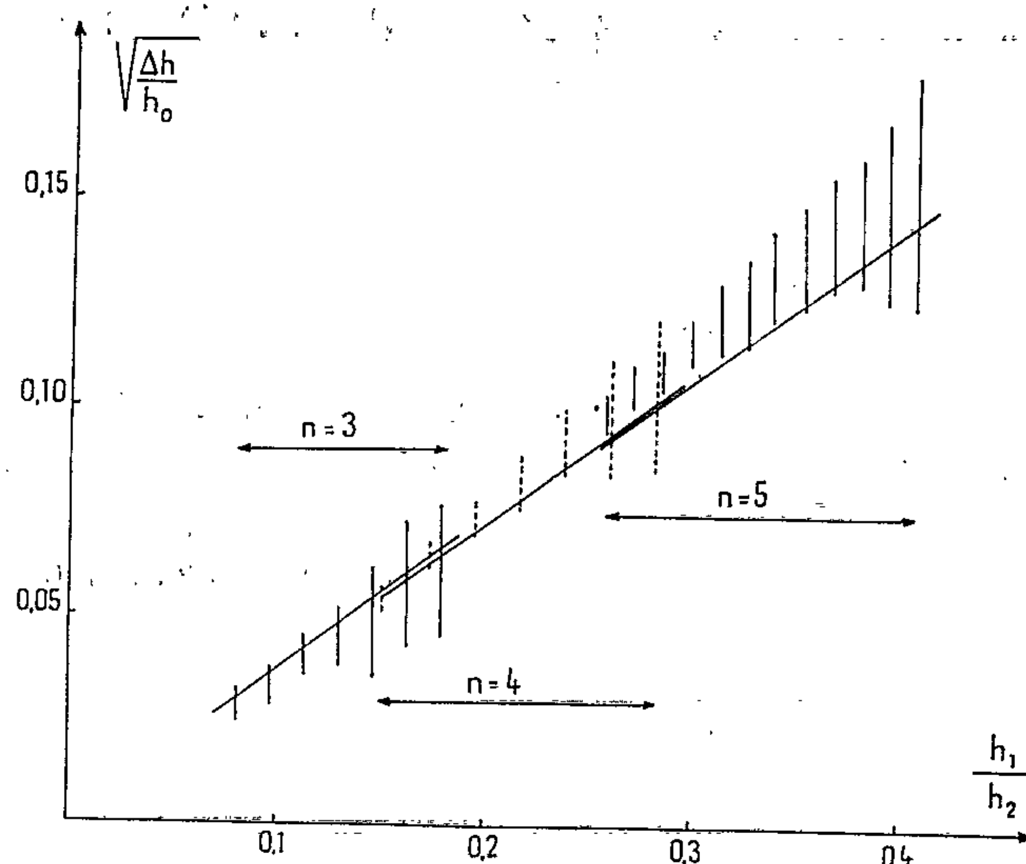


Fig. 2. — Déplacement de la résonance en fonction de l'amplitude h_1 du champ rectiligne excitateur incliné à 45°; la longueur de chaque tiret représente la largeur de raie à mi-hauteur; les trois segments de droites représentent la formule théorique

$$\Delta h = \frac{1}{8}\,\frac{n_2}{n^2 - 1}\,\frac{h_1^2}{h_0} \quad \text{pour } n = 3,\ n = 4,\ n = 5.$$

Si l'on admet que la largeur de raie mesurée en champ, est de l'ordre de $2t_n$, on obtient pour la largeur relative

$$\frac{\partial h_0}{h_0} = \frac{2t_n}{h_0/n} = \left(\frac{h_1}{h_0}\right)^n 2n f_n(\alpha). \qquad (1)$$

Ceci explique qu'elle croît très vite avec h_1.

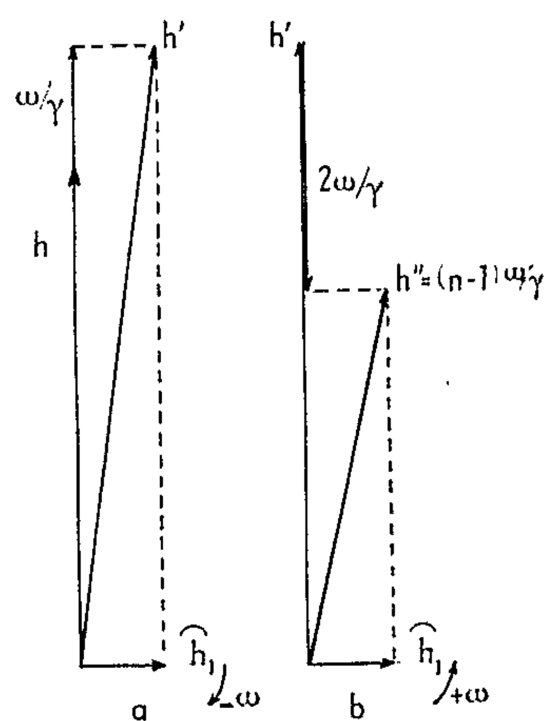


Fig. 3.

a. Diagramme dans le trièdre tournant autour de h avec la composante de pulsation $-\omega$;

b. Diagramme dans le trièdre tournant autour de $\vec{h}'$ à la pulsation 2ω.

La comparaison entre la mesure expérimentale des largeurs de raie et le résultat fourni par l'application de la formule (1) montre un accord assez bon pour $n = 3$ et $n = 4$ (écart de 10 %) et moins bon pour $n = 5$ (33 %).

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) H. Benoit et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2886.
(2) J. Pommier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4016.
(3) S. Wilking, *Zeits. Physik*, 173, p. 490-508.
(4) H. Benoit et J. Pommier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3647.
(5) J. Winter, *Thèse*; *Ann. Physique*, 1959, p. 745.

(*Institut d'Électronique*,
Bâtiment n° 220, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la thermolyse des hydrates de l'oxalate de strontium de* 25 *à* 1200°. Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Jacqueline Laniepce**, présentée par M. Paul Pascal.

Les deux hydrates de l'oxalate de strontium SrC_2O_4, H_2O et SrC_2O_4, 2,5 H_2O ont été préparés à partir de solutions de chlorure de strontium et d'acide oxalique.

Le monohydrate a été formé par addition de 100 ml d'acide 0,5 M à 250 ml de solution de chlorure 0,5 M portée à l'ébullition et agitée mécaniquement pendant 15 mn.

Le dihydrate a été préparé à 12°, en ajoutant goutte à goutte 20 ml d'acide oxalique 0,5 M à 250 ml de chlorure de strontium 0,4 M agitée mécaniquement. Le pH varie au cours de la réaction de 5,9 à 1,4. Afin d'éliminer les faibles quantités de monohydrate qu'il peut contenir, le précipité a été maintenu quelques jours en présence de sa liqueur mère (1).

Après filtration, les deux sels ont été lavés à l'eau, l'alcool, l'éther et séchés à l'air à la température ambiante. Leurs masses varient quelque peu avec le degré hygrométrique de l'air, beaucoup moins toutefois que dans le cas des oxalates de calcium correspondants (2).

Les rapports stœchiométriques de l'eau au strontium, déterminés par analyses chimiques ont été trouvés égaux à $1,00 \pm 0,03$ et $2,47 \pm 0,03$, valeurs répondant aux degrés d'hydratation donnés.

La thermolyse a été étudiée par analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles. Les essais ont été arrêtés aux températures relatives aux principales singularités des courbes et les résidus de thermolyse ont été soumis à des analyses chimiques et röntgénographiques, ce qui a permis d'interpréter les principales étapes de la décomposition.

La courbe de l'analyse thermogravimétrique effectuée à marche ascendante à la vitesse de chauffe de 300°/h, à partir de 0,4 g de *monohydrate*, est reproduite sur la figure 1. Elle comporte trois paliers, le premier s'étendant de 25 à 100° est relatif au monohydrate, le deuxième de 200 à 400° correspond à l'oxalate anhydre et le dernier, de 525 à 900°, au carbonate. En effet, les pertes de poids pour 100 g, calculées d'après les courbes, sont égales à 9,2 au deuxième palier et 23,7 au troisième, en bon accord, aux erreurs expérimentales près, avec les valeurs théoriques 9,3 et 23,8. L'oxalate anhydre, à 3 °/₀₀ d'eau près, est caractérisé par un röntgénogramme nouveau; le carbonate a été identifié par comparaison des équidistances réticulaires calculées d'après son spectre à celles de la variété orthorhombique étudiée par Swanson et Fuyat (3). Au-dessus de 900°, la courbe indique une perte de poids correspondant à la transformation progressive du carbonate en strontiane anhydre cubique, reconnue d'après les données de Swanson (4).

La courbe II (*fig.* 1) reproduit l'enregistrement de l'appareil à analyses thermodifférentielles relatif à 0,4 g de sel, à la vitesse de 200°/h. Le premier pic endothermique situé à 187° correspond à la formation de l'oxalate anhydre, stable de 200 à 405°. A partir de 455° le carbonate apparaît

au cours de réactions exothermiques maximales à 473 et 490°, l'oxalate subsiste de 480° à 535°. Il n'est peut-être pas exclu que l'un des deux pics à 473 et 490° soit dû à une réaction intéressant les phases gazeuses, telle que combustion ou décomposition de l'oxyde de carbone. Un léger charbonnement se produit vers 455°, maximal vers 500°, qui disparaît lentement jusqu'à 900°. A partir de 535°, un effet endothermique se manifeste.

Un pic à 930° correspond vraisemblablement à la transformation du carbonate orthorhombique en une autre variété cristalline, signalée par de

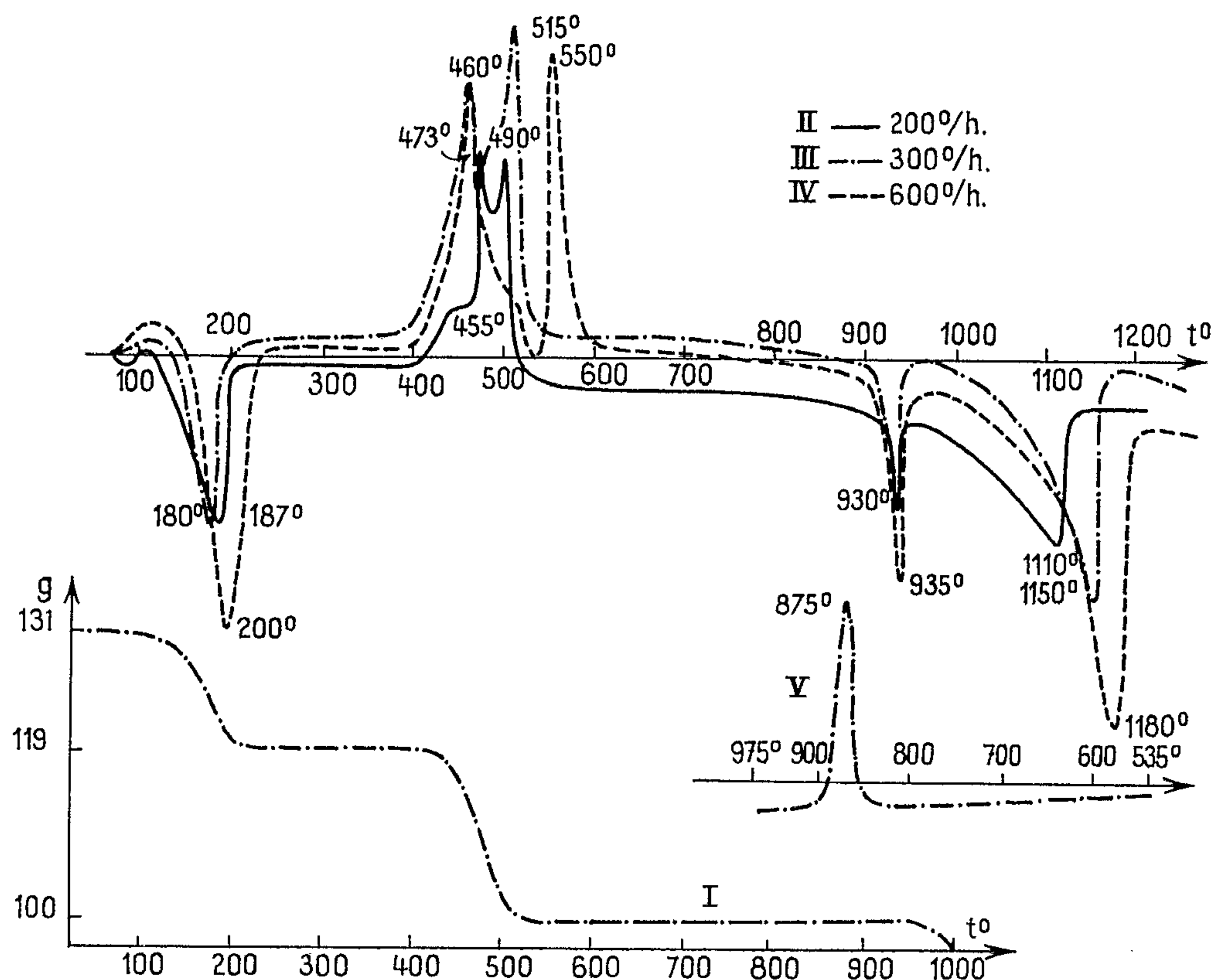


Fig. 1.

précédents auteurs ([5]). Cette transformation est réversible, comme le montrent les courbes V relatives au refroidissement du carbonate, la reconversion presque immédiate explique que nous n'ayons pu caractériser la deuxième variété, notre appareillage ne permettant d'effectuer les röntgénogrammes qu'à la température ordinaire.

La strontiane apparaît dans les diagrammes à 1054°, domine à 1110°, subsiste seule au-dessus de 1120°. Le pic 1110° caractérise donc la transformation très rapide du carbonate en oxyde.

La strontiane s'altère rapidement à l'air, avec reprise de poids et apparition simultanée d'un spectre caractéristique, accompagnant toujours son diagramme, d'autant plus intensément que la strontiane a été plus longtemps exposée à l'air.

La courbe I obtenue par analyse thermogravimétrique effectuée à la vitesse de 300°/h relative à 0,4 g de *dihydrate* est reproduite sur la figure 2, elle indique une perte d'eau zéolithique terminée vers 120°, qui s'effectue sans changement de réseau cristallin. Deux molécules d'eau partent ensuite de 120 à 255°. L'oxalate anhydre formé, stable de 255 à 400°, se transforme ensuite, après une évolution intermédiaire marquée par un léger accident de la courbe vers 465°, en carbonate stable de 515 à 900°. Au-dessus de

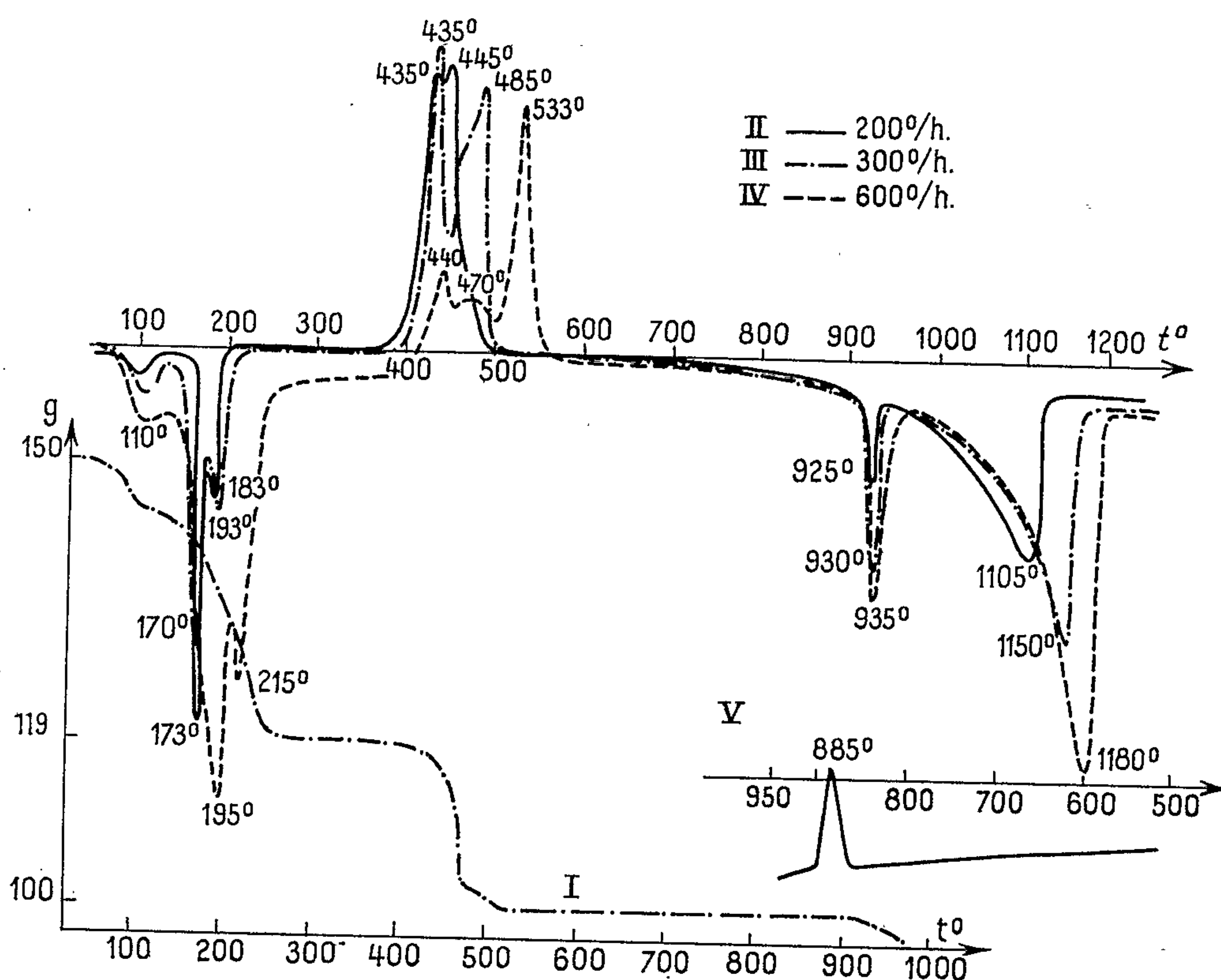


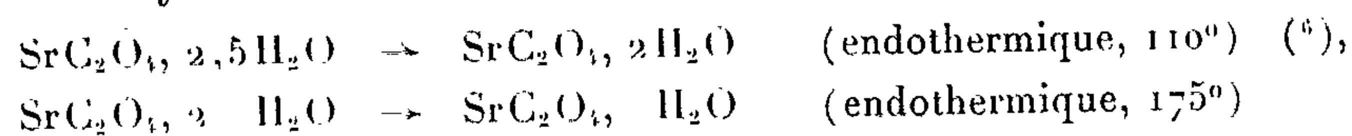
Fig. 2.

cette température, le carbonate commence à se dissocier. Les pertes relatives aux deux paliers s'élèvent à 19,9 et 32,9 % en bon accord avec les valeurs théoriques 20,4 et 33,1.

Les courbes d'analyses thermiques différentielles révèlent comme dans le cas du monohydrate une complexité plus grande que les courbes thermogravimétriques. A la vitesse de 200°/h, le départ de 0,5 mole d'eau est accusé par un renflement maximal vers 110°, la transformation du dihydrate en monohydrate se manifeste par un pic endothermique situé à 175°. La thermolyse est ensuite analogue, comme il fallait s'y attendre à celle du monohydrate. Jusqu'à la formation du carbonate les accidents des courbes se produisent toutefois à des températures un peu moins élevées.

Aux vitesses de chauffe plus grandes, soit 300 et 600°/h (courbes III et IV, *fig.* 1 et 2), les réactions endothermiques se marquent généralement à des températures un peu plus élevées et les pics exothermiques se séparent plus nettement.

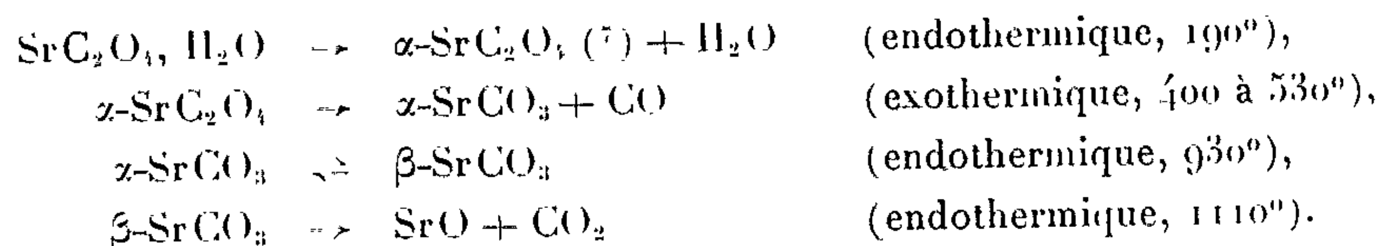
En définitive, les principales étapes de la thermolyse sont les suivantes : pour le dihydrate :



$SrC_2O_4, 2,5H_2O \rightarrow SrC_2O_4, 2H_2O$ (endothermique, 110°) (⁶),

$SrC_2O_4, 2H_2O \rightarrow SrC_2O_4, H_2O$ (endothermique, 175°)

et pour le monohydrate formé par voie aqueuse ou par thermolyse :



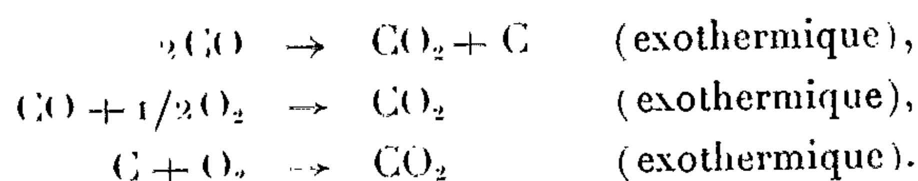
$SrC_2O_4, H_2O \rightarrow \alpha\text{-}SrC_2O_4$ (⁷) $+ H_2O$ (endothermique, 190°),

$\alpha\text{-}SrC_2O_4 \rightarrow \alpha\text{-}SrCO_3 + CO$ (exothermique, 400 à 530°),

$\alpha\text{-}SrCO_3 \rightleftarrows \beta\text{-}SrCO_3$ (endothermique, 930°),

$\beta\text{-}SrCO_3 \rightarrow SrO + CO_2$ (endothermique, 1110°).

Par ailleurs, un charbonnement se produit, maximal de 500 à 550°, qui disparaît progressivement jusqu'à 900°. Les réactions indiquées ci-après, bien connues, pourraient peut-être intervenir :



$2CO \rightarrow CO_2 + C$ (exothermique),

$CO + 1/2\,O_2 \rightarrow CO_2$ (exothermique),

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (exothermique).

L'oxalate anhydre $\alpha\text{-}SrC_2O_4$ peut être caractérisé par les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes de son réseau cristallin, c'est-à-dire :

4,625 f; 4,143 ff; 4,087 f; 3,930 fff; 3,640 F; 3,161 FF; 3,000 fff; 2,976 ff; 2,814 f; 2,601 f; 2,418 m; 2,289 f; 2,250 m; 2,223 ffff; 2,193 fff; 2,046 f; 2,017 ff; 1,964 fff; 1,912 ff; 1,902 ff; 1,887 fff; 1,864 f; 1,823 ff; 1,759 ffff; 1,728 ffff; 1,714 ff; 1,664 fff; 1,608 fff; 1,593 fff; 1,556 ff; 1,505 fff; 1,489 fff; 1,476 fff; 1,451 fff; 1,434 ff; 1,416 ffff; 1,408 ffff; 1,378 ff; 1,360 fff; 1,329 fff; 1,312 ffff; 1,301 ff; 1,287 fff; 1,265 ffff; 1,236 fff; 1,234 fff ;1,214 ff; 1,196 fff; 1,132 ff.

La thermolyse des oxalates neutres de strontium à 1 et 2,5 H_2O présente de grandes ressemblances avec celle des oxalates de calcium correspondants (⁸). Les réactions se produisent toutefois à des températures plus élevées.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(¹) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 910.
(²) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1073.
(³) *A. S. T. M.*, 5-0418.
(⁴) *A. S. T. M.*, 6-0520.
(⁵) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, IV, 1958, p. 728.
(⁶) Ces températures sont relatives au maximum de l'effet thermique dans les conditions expérimentales envisagées.
(⁷) Une deuxième variété d'oxalate anhydre $\beta\text{-}SrC_2O_4$ se forme au cours de la thermolyse de l'oxalate acide $2SrC_2O_4, H_2C_2O_4, 2,5\,H_2O$.
(⁸) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4685. Voir aussi PELTIER et DUVAL, *Analyt. Chim. Acta*, 1, 1947, p. 345; B. V. STRIZHKOV, A. V. LAPITSKII et L. G. VLASOV, *Zh. Neorgan. Khim.*, 7, 1962, p. 2352; E. L. SIMONS and A. E. NEWKIRK, *Talanta*, 11, 1964, p. 549.

(*Laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences de Caen.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Possibilité de dosage du peroxyde d'azote dans l'acide fluorhydrique par spectrophotométrie infrarouge.* Note (*) de MM. **Maurice Tarnero** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

La possibilité de doser le peroxyde d'azote dans l'acide fluorhydrique liquide et anhydre, par spectrophotométrie infrarouge, a été explorée. En dépit de quelques difficultés, on peut envisager des dosages précis par cette méthode.

La combinaison de l'acide fluorhydrique et du peroxyde d'azote à l'état liquide et anhydre constitue un solvant intéressant pour le traitement des combustibles irradiés, étant donnée la grande variété d'alliages à base d'uranium, et de matériaux de revêtement de barreaux d'uranium, que ce mélange peut attaquer [1].

Pour étudier ces mélanges, nous avions besoin d'une méthode de dosage. Nous avons été amenés à explorer avec un matériel courant de laboratoire, les possibilités de doser le peroxyde d'azote dans l'acide fluorhydrique par spectrophotométrie infrarouge.

Les spectres infrarouges de mélanges N_2O_4 et HF, déjà obtenus par les chercheurs du B. N. L. [2] ainsi que ceux ayant servi de base à cette Note, indiquent que l'acide fluorhydrique et le peroxyde d'azote réagissent l'un sur l'autre et donnent naissance à des espèces chimiques nouvelles : ainsi, on voit apparaître les pics de l'acide nitrique à 1680 et 1310 cm^{-1} et un pic à 2 390 cm^{-1} (*fig.* 1).

L'existence de réaction entre N_2O_4 et HF nous a amenés à prendre pour base, non plus la loi de Beer-Lambert qui suppose que le corps à doser ne réagit pas avec le solvant, mais plus simplement la quantité :

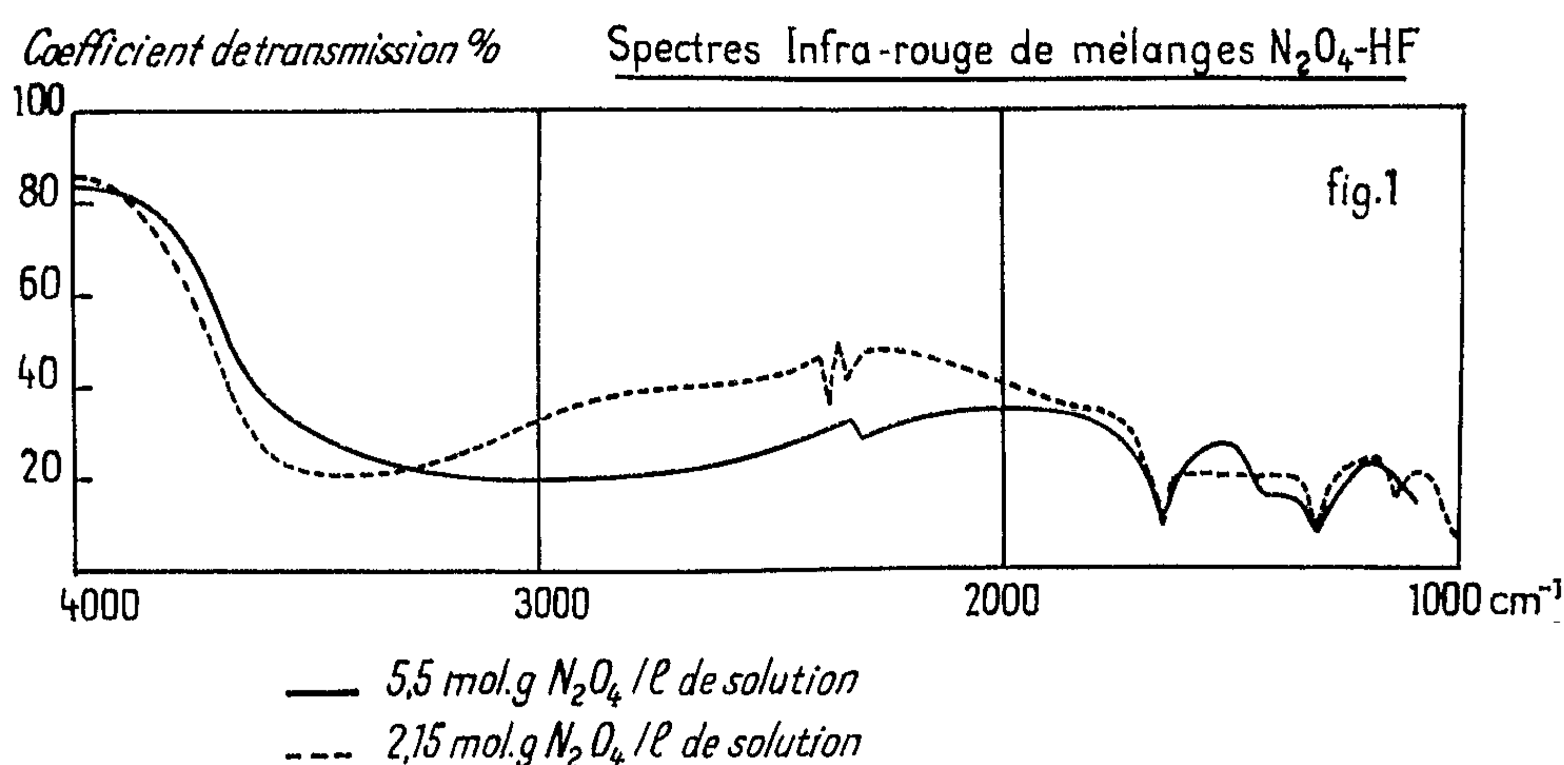
$$l\frac{I_0}{I} = \emptyset\,(C)$$

l étant l'épaisseur de la lame liquide analysée;
I_0, l'intensité du faisceau incident;
I, celle du faisceau émergeant de la cellule d'analyse;
C, la concentration en N_2O_4 de la solution.

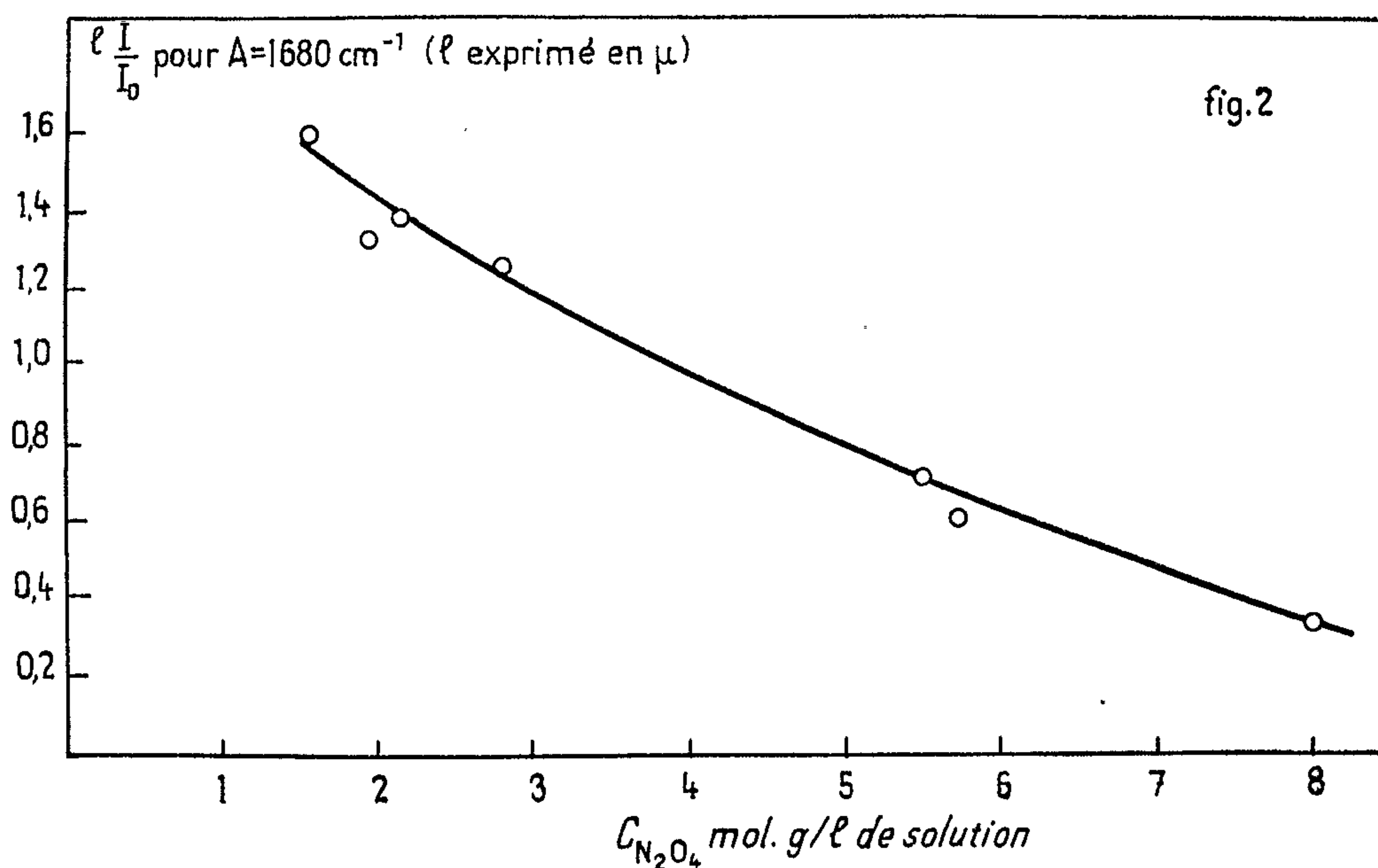
Les mesures ont été faites avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer, modèle 221. Les cellules utilisées avaient un corps en « monel » (alliage cuivre, nickel) et des fenêtres en fluorure de calcium, ce qui limite les analyses au domaine de longueur d'onde compris entre 2,5 et 10 μ. Les lames intercalaires assurant l'épaisseur de la cellule étaient en or ou en platine. Les épaisseurs de la lame liquide variaient entre 3,3 et 8,4 μ. Elles étaient mesurées en comptant le nombre d'interférences que donnait la cellule, remplie d'azote à la pression atmosphérique entre 2,5 et 10 μ.

Les résultats sont donnés sur la figure 2; on a les valeurs de $l(I/I_0)$ pour des concentrations en peroxyde d'azote comprises entre 1,5 et 8,15 mol.g par litre de solution et pour un nombre d'onde de 1680 cm^{-1} (un des pics de l'acide nitrique).

Cette courbe d'étalonnage permet le dosage envisagé, on peut espérer en améliorer la précision, par exemple en thermostatant la cellule utilisée.



Les points irréguliers sont probablement liés au fait que la composition des mélanges servant à l'étalonnage est elle-même susceptible d'une certaine imprécision, de même que la détermination de l'épaisseur de la cellule. En effet, pour cette dernière, le nombre d'interférences observées pour une épaisseur de l'ordre de 5 μ est de 2 ou 3 entre 4 000 et 1000 cm^{-1} et,



dans ces conditions, il devient difficile d'apprécier les maximums de transmission de la cellule.

Nous signalons aussi que, d'après les essais que nous avons faits sous vide, à la pression atmosphérique, à 0,7 et à 1,6 kg/cm² effectifs, la précaution consistant à mettre la cellule à la pression qu'elle aurait une fois remplie de liquide, lorsqu'on mesure son épaisseur (³) s'est avérée inutile.

(*) Séance du 15 mars 1965.
(¹) B. N. L. 5180, *The Nitrofluor Process.*
B. N. L. désigne les Brookhaven National Laboratories, Upton, N. Y.
(²) F. L. HORN, C. B. BARTLETT et R. J. TIVERS, B. N. L. 6231 (juillet 1962).
(³) R. M. ADAMS et J. J. KATZ, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, 1956, p. 895.

(*Département de Chimie, C. E. A., Fontenay-aux-Roses*
et *Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier, Paris,* 3ᵉ.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Description d'un microcalorimètre type É. Calvet à cellules horizontales pour l'étude thermogravimétrique de l'adsorption.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bros**, **Édouard Calvet** et Mme **Micheline Fersing**, présentée par M. Georges Champetier.

L'un de nous ([1]) avait mis au point une méthode microcalorimétrique d'étude de l'adsorption de vapeurs de liquides sur des solides. Une longue série d'expériences nous a prouvé que, si la méthode est valable, l'appareil devait être amélioré par les modifications suivantes :

— bonne étanchéité des robinets de fermeture des cellules;

— élimination des phénomènes parasites de condensation;

— augmentation de la surface libre de l'adsorbant et de la surface libre du liquide vaporisé.

Théorie de l'absorption au microcalorimètre. — Rappelons qu'on opère avec quatre éléments microcalorimétriques disposés dans un même bloc à température uniforme ([2]). Le liquide disposé dans la cellule de l'élément 1 distille isothermiquement dans la cellule de l'élément 2 dans laquelle se trouve l'adsorbant. Ces deux éléments ont leurs piles thermoélectriques détectrices disposées en série (montage additionnel). Il en résulte que le thermogramme fourni par l'ensemble 1-2 représente le débit de chaleur de fixation du liquide sur le solide en fonction du temps, soit dq/dt.

Mais le montage additionnel augmente la dérive du zéro expérimental au lieu de la corriger. Il est donc nécessaire d'associer suivant le mode différentiel (en opposition) le système 1-2 à un autre système témoin 3-4 associé lui-même suivant le mode additionnel.

D'autre part, on peut évaluer correctement, de façon continue, le débit de masse du liquide vaporisé de la façon suivante : on enregistre l'effet thermique dû à l'évaporation dans la cellule 1 en associant, suivant le mode différentiel, la pile thermoélectrique détectrice de cet élément à l'une des piles des éléments témoins 3 ou 4.

On obtient finalement de façon simultanée :

a. la courbe des débits de chaleur dq/dt représentant la chaleur d'adsorption;

b. celle des débits de chaleur dq'/dt représentant une grandeur proportionnelle au débit de masse du liquide adsorbé, soit dm/dt. Le coefficient de proportionnalité dq'/dm est égal à la chaleur de vaporisation du liquide corrigée d'un terme représentant la détente isothermique depuis la pression maximale de vapeur saturante jusqu'à une pression voisine (calculable) de celle qui correspond à l'équilibre d'adsorption (celle-ci restant très faible).

Un calcul détaillé de ce terme correctif fera l'objet d'une Note ultérieure.

On déduit de ces deux enregistrements simultanés, la courbe dq/dm représentant *la chaleur différentielle d'adsorption* en fonction du temps.

Réalisation de l'appareil. — Les quatre piles thermoélectriques, de forme classique, de ce microcalorimètre, ont leurs axes disposés horizontalement et elles ont, deux à deux, le même axe de symétrie (*fig.* 1). Ces deux axes, contenus dans le plan horizontal, se coupent perpendiculairement en O (centre du microcalorimètre). Cette disposition nous permet d'avoir la plus courte liaison entre les deux piles opposées (80 mm) et une surface libre plus importante pour l'adsorbant et le liquide à vaporiser.

La forme et le volume du bloc calorimétrique, en aluminium, ont été choisis pour obtenir une bonne équirépartition des déséquilibres thermiques.

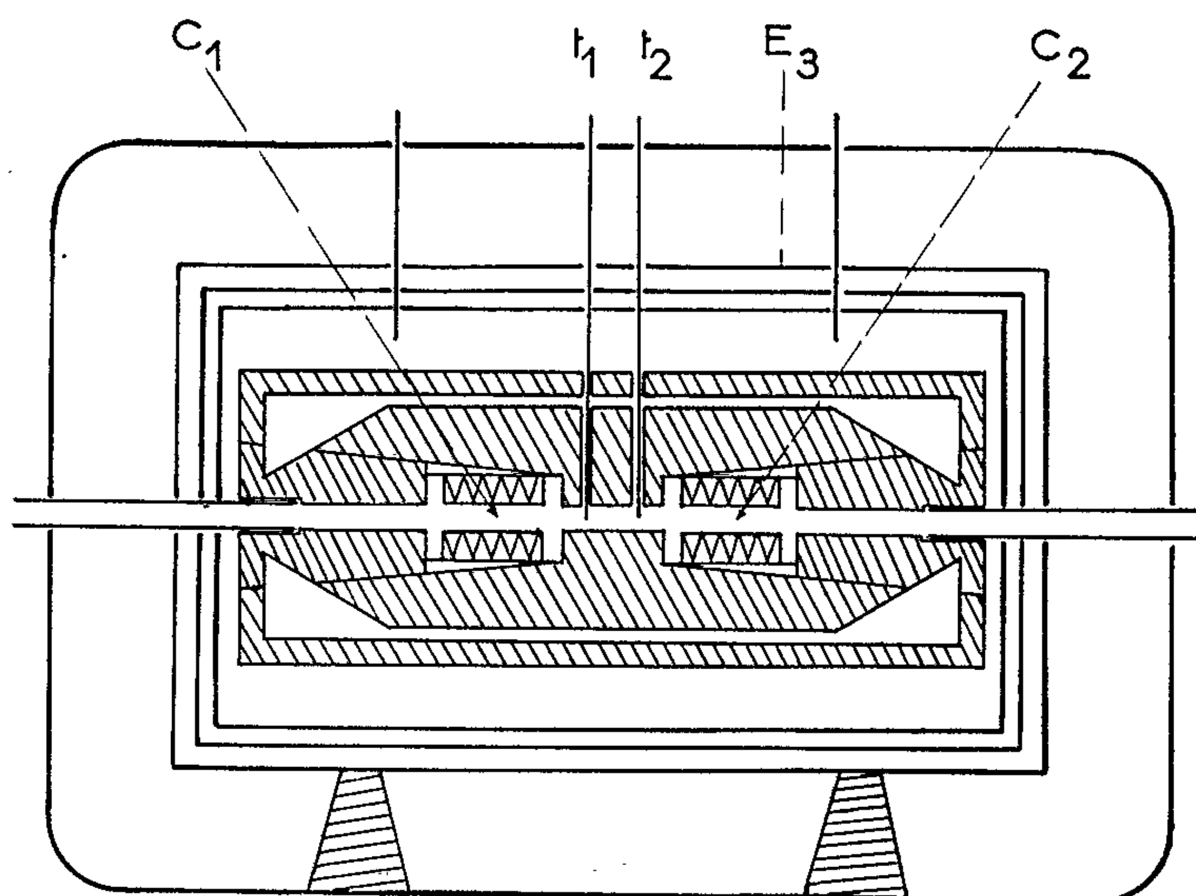


Fig. 1.

Sur l'enceinte chauffante E_3, les résistances bobinées permettent une excellente régulation thermique. Pour en faciliter l'exécution, le bloc se compose de deux disques parfaitement surfacés en bon contact thermique.

Les deux cellules-laboratoires coaxiales servant à la distillation isotherme, sont logées de manière à former un canal cylindrique traversant horizontalement le bloc d'aluminium.

Les deux cellules-témoins sont disposées suivant l'axe horizontal perpendiculaire.

Description de l'ensemble robinets-cellules (*fig.* 2). — Les deux cellules microcalorimétriques (C_1) et (C_2), en acier inoxydable, à parois très fines, sont semblables (*fig.* 2). A l'une de leurs extrémités, un orifice de 12 mm de diamètre permet le remplissage. Par sa forme conique et son filetage, le bouchon (B), en matière isolante permet, d'une part de fermer hermétiquement cet orifice, d'autre part, de fixer la tige-guide isolante qui sert à introduire l'ensemble dans le microcalorimètre. A l'autre extrémité, le joint torique (J) assure l'étanchéité entre la cellule et la pièce centrale. Le petit tube en acier inoxydable (T) coudé, est destiné à réaliser un

échangeur de température avec le liquide; il est muni d'ailettes qui assurent l'uniformité de la température du liquide et de la vapeur au cours de la détente de celle-ci.

Pour diminuer les fuites thermiques d'une cellule vers l'autre, on les a raccordées avec un matériau de faible conductivité thermique. Longue

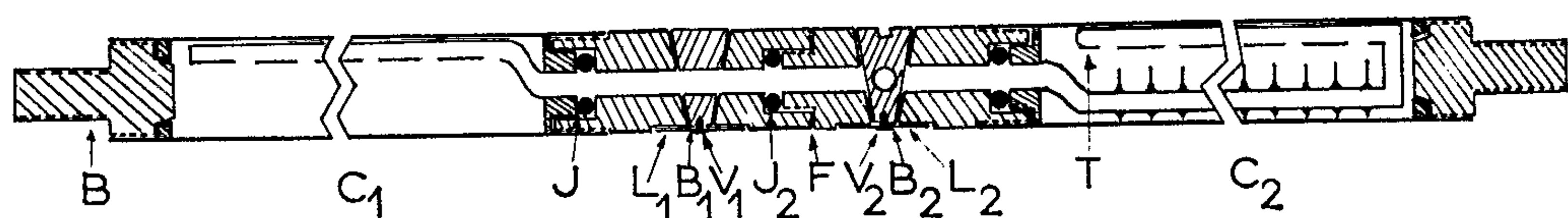


Fig. 2.

de 80 mm, cette dernière pièce cylindrique dans l'axe de laquelle passe la canalisation, se compose de deux parties identiques; elles sont raccordées d'une façon étanche au moyen d'un joint torique (J_2) et d'un filetage (F). Les boisseaux (B_1) et (B_2), de forme conique, sont maintenus en position grâce à une lame de ressort (L_1 et L_2) et d'une petite vis (V_1 et V_2); dans leur partie supérieure, une petite rainure a été fraisée pour permettre

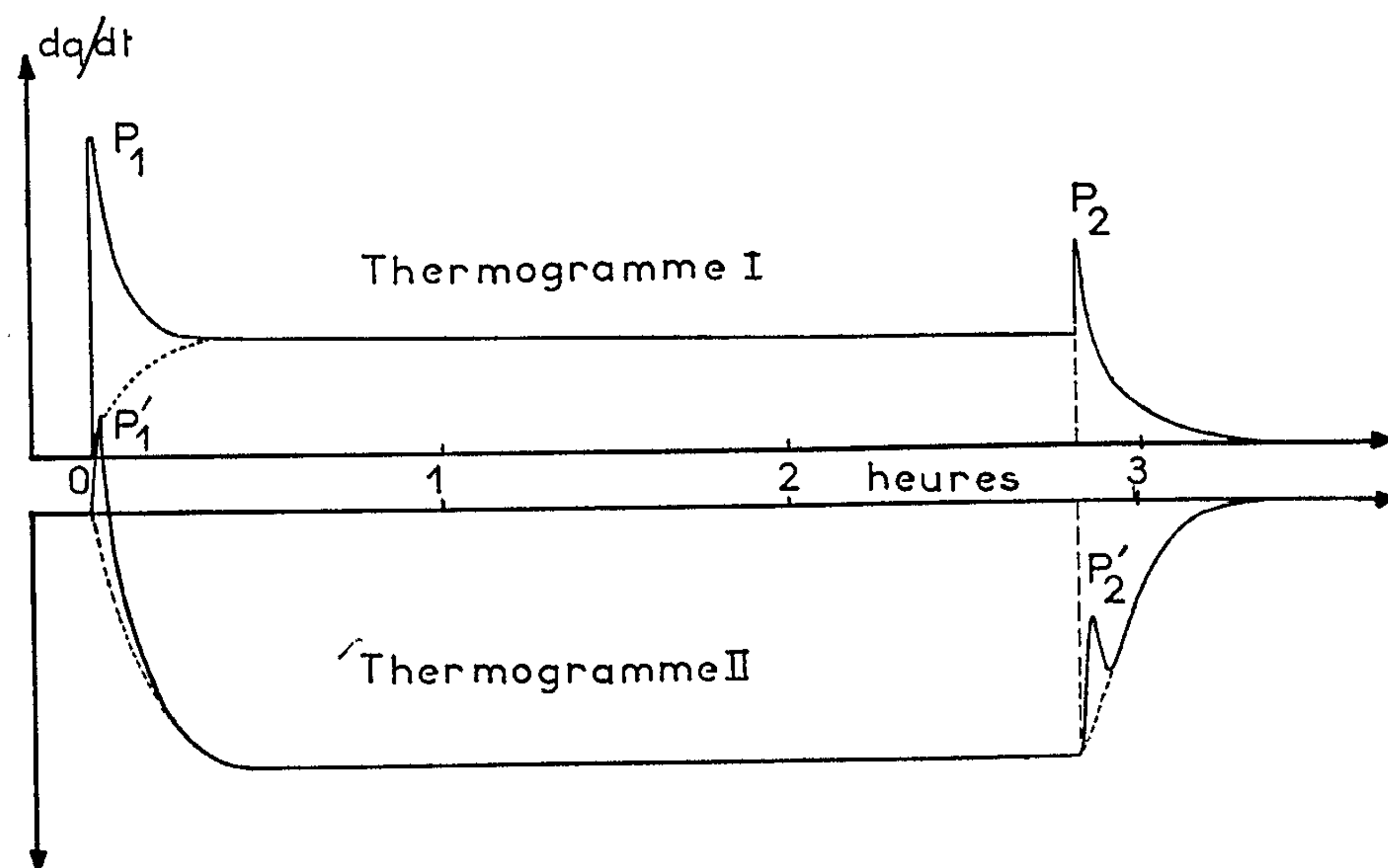


Fig. 3.

d'engager les extrémités des tiges de commande t_1 et t_2. Ce raccord a été réalisé en deux parties pour les raisons suivantes :

a. une plus grande facilité de remplissage des cellules;

b. une pesée de contrôle sur une seule cellule fermée si c'est nécessaire.

Le plus grand soin doit être apporté à la construction de cet ensemble afin d'éviter toute fuite de vapeur et d'avoir un écoulement constant entre les boisseaux.

Utilisation. — Cet appareil permet un travail en continu, c'est-à-dire qu'à chaque instant, par l'étude des deux thermogrammes (*fig.* 1 et 2), nous pouvons connaître la masse adsorbée, la chaleur dégagée et l'aire spécifique si l'on observe un brusque changement de pente sur le thermogramme (*fig.* 1). Nous avons constaté aussi qu'il est possible de régler la vitesse d'adsorption en faisant varier le diamètre du tube T et la lumière du robinet R.

Les thermogrammes ont les allures suivantes :

— un pic exothermique (P_1, P'_1) à l'ouverture des robinets. Ce dégagement de chaleur est provoqué par le frottement des boisseaux;

— un palier presque horizontal pendant la durée de l'expérience;

— un retour exponentiel au zéro après l'arrêt de l'adsorption. P_2 et P'_2 sont dus à la fermeture des robinets.

Conclusion. — Deux objectifs vont maintenant guider notre travail :

a. Nous avons constaté que cet appareil serait encore plus intéressant si sa sensibilité pouvait être augmentée. Pour cela, nous pensons remplacer, dans la mesure du possible, les piles à thermocouples classiques par des piles à semi-conducteurs déjà employées avec succès à l'Institut de Microcalorimétrie.

b. Ayant remarqué qu'au cours de cette étude, il est quelquefois difficile de connaître avec précision la chaleur de vaporisation de certains liquides à la température d'expérience, nous avons décidé d'orienter notre recherche vers la mesure de cette grandeur.

Enfin, nous pensons améliorer cet appareil par l'emploi de petites vannes électromagnétiques à la place des robinets (R_1) et (R_2).

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) É. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956, 2e partie, chap. VII.

(*Institut de Microcalorimétrie et Thermogenèse du C. N. R. S., 26, rue du 141e-R. I. A., Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'adsorption dans le système dioxyde de titane-laurate de cobalt-n-heptanol par la méthode des restes.* Note (*) de MM. **Mihailo Jaćović**, **Jean Petit** et **Georges Bosshard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'adsorption simultanée du laurate de cobalt et du *n*-heptanol sur un échantillon de dioxyde de titane est étudiée par la méthode des restes. Cette méthode est utilisable à condition que, pour chaque corps étudié, soit présent un tiers corps non adsorbable.

Dans une Note précédente, nous avions appliqué, pour la première fois, la méthode des restes pour étudier l'adsorption de l'acide laurique, à partir de sa solution dans le *n*-décane, sur le dioxyde de titane ([1]).

Cependant, d'une manière générale, le solvant est adsorbé en même temps que le corps dissous. Il nous a semblé que la méthode des restes pourrait non seulement mettre en évidence une telle adsorption, mais encore servir pour son étude quantitative, contrairement à d'autres méthodes proposées jusqu'ici ([2]).

Dans cette intention, l'oxyde de titane a été utilisé comme solide adsorbant, le laurate de cobalt comme corps dissous et le *n*-heptanol comme solvant :

— *Oxyde de titane.* — Oxyde de titane pigmentaire industriel, structure d'anatase, surface spécifique 10,0 m^2/g (par la méthode B. E. T.).

Laurate de cobalt. — Pureté contrôlée par la teneur en cobalt : 99 %.

n-heptanol. — Produit commercial, pureté analytique.

Dans une première série d'essais, seule l'adsorption du *n*-heptanol sur le dioxyde de titane a été étudiée en présence d'une paraffine liquide comme corps témoin. Au lieu d'effectuer l'essorage progressif, nous avons étudié uniquement le gâteau au maximum d'essorage, calculé et vérifié expérimentalement la pente de la droite obtenue, puis extrapolé ce résultat suivant les concentrations des solutions (essais nos 1 à 4, tableau I et *fig.* 1). Étant donné la convergence des deux droites d'essorage en un même point, il en résulte que la paraffine n'est pas adsorbée dans ces conditions. La quantité de *n*-heptanol adsorbée est d'environ 5,0 mg pour 1 g de dioxyde de titane.

En présence de 0,13 % de laurate de cobalt, (essais nos 5 et 6, tableau I et *fig.* 1), la quantité adsorbée de *n*-heptanol tombe à une valeur d'environ 3,3 mg par gramme de TiO_2, tandis que 3,35 mg de laurate de cobalt sont adsorbés pour 1 g de dioxyde de titane (essais nos 5 et 6, tableau I). Il est donc possible d'étudier l'adsorption simultanée du corps dissous et du solvant en considérant la paraffine comme corps témoin séparément pour chacun d'eux.

TABLEAU I.

Essai n°	Composition de la solution (%). Laurate de cobalt.	*n*-heptanol.	Paraffine.	Composition du gâteau (mg/g de TiO_2). Laurate de cobalt.	*n*-heptanol.	Paraffine.	Quantité adsorbée (mg/g de TiO_2). Laurate de cobalt.	*n*-heptanol.
1....	0	80	20	0	125,01	30,05	0	4,81
2.....	0	80	20	0	122,89	29,43	0	5,17
3.....	0	75	25	0	108,22	34,40	0	5,02
4.....	0	75	25	0	110,11	35,07	0	4,90
5.....	0,13	80	20	3,31	121,03	29,52	3,15	2,95
6.....	0,13	80	20	3,70	117,90	28,57	3,55	3,62

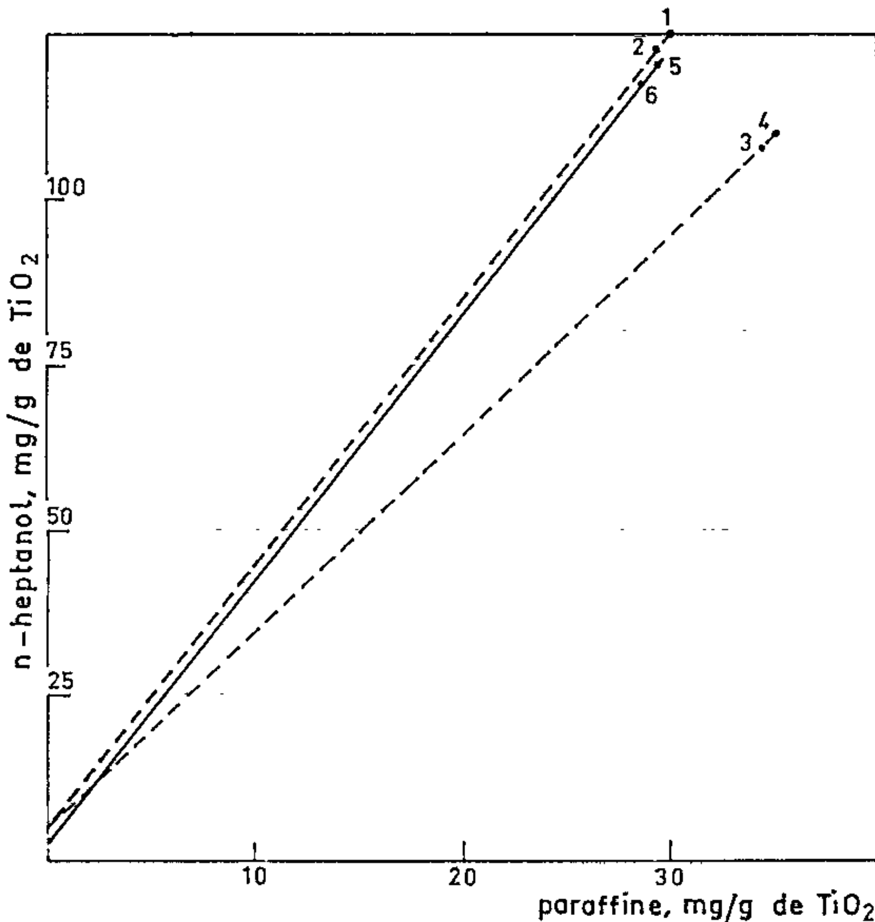


Fig. 1.

Il reste, néanmoins, valable, que le solvant adsorbable peut jouer le rôle du corps témoin pour le corps dissous, malgré son adsorption propre, à condition que celle-ci ne soit pas prédominante.

Les résultats expérimentaux concernant le système laurate de cobalt-*n*-heptanol-dioxyde de titane sont indiqués dans les tableaux II et III et sont représentés sur la figure 2 :

TABLEAU II

Composition du gâteau d'essorage du système dioxyde de titane-laurate de cobalt-n-heptanol (mg/g de TiO_2).

Essai n°	Après centrifugation. *n*-heptanol.	Laurate de cobalt.	Après pression à 250 kg/cm². *n*-heptanol.	Laurate de cobalt.	Après pression à 2 500 kg/cm². *n*-heptanol.	Laurate de cobalt.
1 ($c = 0,16$ %).....	675,01	5,00	287,16	4,78	145,80	4,13
2 ($c = 0,40$ %).....	539,14	8,33	251,09	7,62	141,89	6,60
3 ($c = 0,74$ %).....	505,42	11,24	231,08	9,48	144,62	8,60
4 ($c = 1,22$ %).....	499,55	14,41	227,77	10,97	134,20	9,96
5 ($c = 1,71$ %).....	483,72	16,18	213,96	11,52	130,57	10,59

TABLEAU III.

	Essai n°				
	1.	2.	3.	4.	5.
Concentration initiale de la solution, laurate de cobalt mg/g	2,95	5,85	9,97	14,97	20,13
Quantité de TiO_2, g/g de solution	0,323	0,305	0,333	0,336	0,369
Quantité adsorbée de laurate de cobalt mg/g de TiO_2	4,05	6,2	7,6	8,2	8,1
Concentration finale de la solution en équilibre, laurate de cobalt mg/g	1,64	3,96	7,44	12,21	17,14

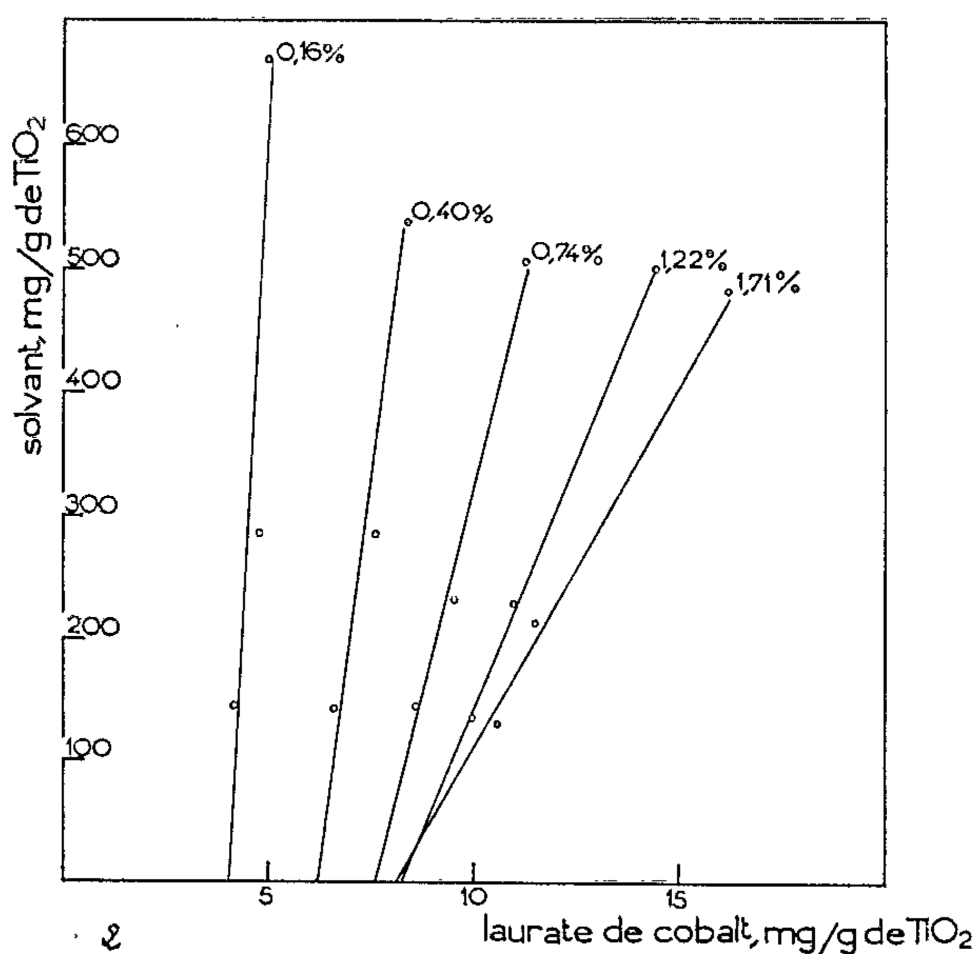


Fig. 2.

Pour une concentration déterminée de laurate de cobalt, les divers points sont alignés, témoignant de l'équilibre solution-solide pulvérulent recouvert de sa couche adsorbée.

Les droites obtenues en opérant à diverses concentrations coupent l'axe des abscisses en divers points.

La composition de la couche d'adsorption varie donc avec la concentration de la solution. Il est, par conséquent, logique d'admettre que le solvant participe, en même temps que le corps dissous, dans la formation de la couche adsorbée. De plus, le fait que les droites d'essorage coupent l'axe du corps dissous, montre que le rapport laurate de cobalt/*n*-heptanol d'une couche adsorbée est toujours supérieur à celui de la solution correspondante. En d'autres termes, le laurate de cobalt est plus adsorbable que le *n*-heptanol.

Le *n*-heptanol peut être considéré comme corps témoin pour le laurate de cobalt, car son adsorption propre n'introduit pas une erreur importante. Par exemple, dans les cas des solutions à 0,16 et 1,71 % (*fig.* 2), l'erreur

ne dépasse pas 0,2 et 1 % respectivement, si l'on admet une adsorption de moins de 5 mg de *n*-heptanol par gramme de TiO_2.

En outre, les valeurs obtenues pour le laurate de cobalt adsorbé à diverses concentrations satisfont la loi de Langmuir :

$$\frac{G}{G_s} = \frac{ac}{1+ac} \quad \text{ou} \quad \frac{c}{G} = \frac{1}{aG_s} + \frac{1}{G_s c},$$

G, quantité adsorbée à la concentration c;
G_s, quantité maximale adsorbable;
a, coefficient d'adsorbabilité.

La quantité maximale adsorbable est ici de 10 mg par gramme de dioxyde de titane.

Nous remarquons que, dans le cas de la solution à 0,13 % de laurate de cobalt, la quantité adsorbée de ce sel représente 33 % de la quantité maximale adsorbable, tandis que la proportion adsorbée de *n*-heptanol n'est que de 66 %.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) J. Petit, M. Jaćović, J. P. Helme et G. Bosshard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3878.

(2) F. Patat, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, 3, 1964, p. 332.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise
et Laboratoires de Recherches des Établissements Robbe,
Dieppe, Seine-Maritime.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Permittivité de la cellulose dans la bande des* 9 000 MHz. Note (*) de MM. **Marcel Chêne**, **André Coumes** et **Francis Lafaye**, transmise par M. Louis Néel.

On a étudié en micro-ondes l'évolution de la permittivité complexe de la cellulose en fonction du blanchiment et de l'adjonction de résines.

Divers travaux ont montré l'importance de l'anisotropie diélectrique des matériaux fibreux cellulosiques conditionnés à l'humidité ambiante [(1), (2)]. Ces matériaux présentent à la fois un caractère biréfringent et un polychroïsme en micro-ondes. Nous avons suivi l'évolution des caractéristiques diélectriques d'une pâte cellulosique au cours de sa délignification. Les mesures ont été faites à 9 000 MHz par la méthode du guide d'onde court-circuité [(3), (4), (5)]. Nous nous proposions d'étudier le mécanisme de fixation de l'eau en fonction de la pureté du matériau dont on élimine une partie de la lignine par le chlorite de sodium et une partie des hémicelluloses par l'hydroxyde de sodium. D'autre part, certains papiers ont été traités par une résine mélamine-formaldéhyde (destinée à rendre les papiers résistants à l'état humide). Dans ce travail, nous avons assimilé la cellulose à un cristal uniaxe, ce qui est justifié par le fait que les deux orientations possibles des fibres du papier parallèlement au champ électrique conduisent à des résultats très voisins [(2), (6)]. Les mesures ont été effectuées sur des papiers séchés pendant 24 h dans l'étuve à 105°, ainsi que sur des papiers conditionnés à l'humidité ambiante. On a relevé les termes ε' et ε'' de la permittivité, ainsi que la tangente de l'angle de pertes δ, et ceci pour les deux directions principales des feuilles de papier :

— feuilles parallèles au champ électrique et perpendiculaires au sens de propagation (d'où $\varepsilon'_{\parallel}$, $\varepsilon''_{\parallel}$, $\operatorname{tg}\delta_{\parallel}$);

— feuilles perpendiculaires au champ électrique (d'où $\varepsilon'_{\perp}$, $\varepsilon''_{\perp}$, $\operatorname{tg}\delta_{\perp}$).

Échantillons essayés. — Leurs caractéristiques sont données dans le tableau I.

Résultats. — Le « blanchiment » ayant augmenté la densité apparente des échantillons, nous avons porté nos résultats en fonction de cette densité (*fig.* 1, 2 et 3).

1. *Papiers secs.* — On constate que les valeurs de $\varepsilon'_{\parallel}$ et $\varepsilon'_{\perp}$ se rapprochent lorsque la densité augmente; il en va de même des valeurs de $\varepsilon''_{\parallel}$ et $\varepsilon''_{\perp}$, ce qui revient à dire que plus la cellulose est purifiée, moins elle présente d'anisotropie à l'état sec.

Le séchage à 105° n'enlève pas l'eau structurale, celle-ci ne commençant à s'éliminer que vers 130°C. L'anisotropie résiduelle peut être due en

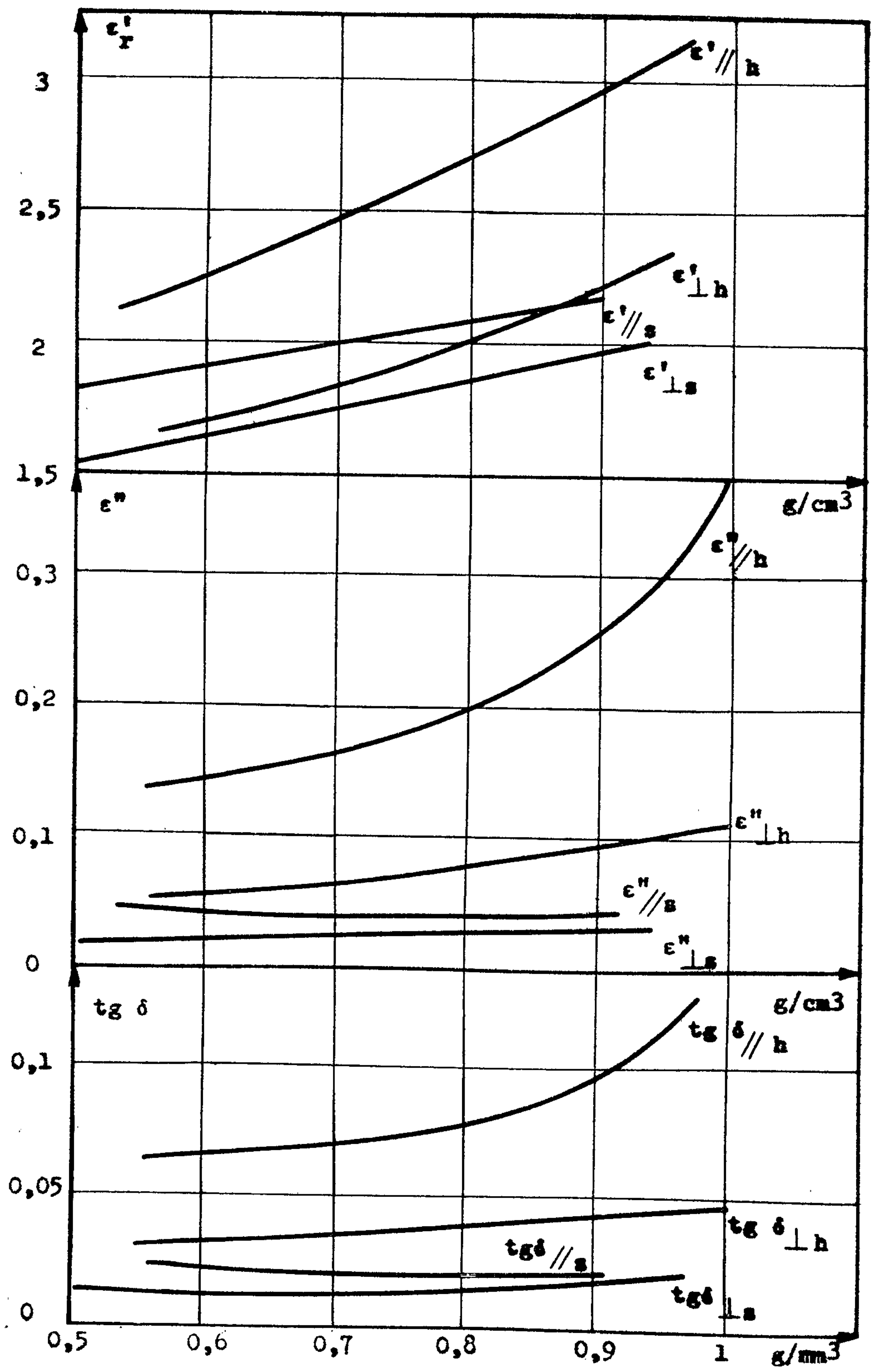

ε'r
3
2,5
2
1,5
ε'// h
ε'⊥ h
ε'// s
ε'⊥ s
ε"
g/cm3
0,3
0,2
0,1
0
ε"// h
ε"⊥ h
ε"// s
ε"⊥ s
tg δ
g/cm3
0,1
0,05
0
tg δ// h
tg δ⊥ h
tgδ // s
tgδ ⊥ s
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
g/mm3

Fig. 1 à 3.

partie à l'eau structurale. La résine mélamine formaldéhyde introduite ne joue aucun rôle à la précision de nos mesures.

TABLEAU I.

	Densité, séché (g/cm³).	Lignine. (%).	Pentosanes (%).	Résine mélamine formal-déhyde. (%).	Densité, conditionné.	Degré Schopper (égouttage).
1.........	0,582	27,5	9,7	0	0,620	66
2.........	0,574	27,5	9,7	0,41	0,612	66
3.........	0,549	27,5	9,7	1	0,565	66
4.........	0,546	27,5	9,7	2,3	0,582	66
5.........	0,574	23,8	9,7	1,17	0,616	68
6.........	0,685	14,35	9,7	1,305	0,736	72
7.........	0,778	13,75	9,55	1,34	0,837	76
8.........	0,779	13,2	9,9	1,52	0,836	76,5
9.........	0,799	13	9,9	1,65	0,857	76,5
10.........	0,814	10,3	10	1,6	0,875	77
11.........	0,845	8,95	10	1,36	0,907	79,5
12.........	0,925	4,4	8,85	1,40	0,989	80
13.........	0,875	6,15	8,8	1,97	0,938	80,5
14.........	0,878	5,6	4,9	1,99	0,940	70,5
15.........	0,839	3,1	3,4	1,48	0,900	42

Les valeurs de tg δ sont à peu près constantes, une pâte blanchie présentant des pertes plus faibles qu'une pâte écrue.

2. *Papiers conditionnés à l'humidité ambiante.* — L'humidité du papier conditionné à l'air ambiant est de l'ordre de 7 %; pour cette teneur en eau, on s'accorde à penser que l'eau est entièrement liée à la cellulose [2]. $\varepsilon'_\perp$ et $\varepsilon'_\parallel$ sont ici nettement différents, de même que $\varepsilon''_\perp$ et $\varepsilon''_\parallel$ qui augmentent fortement avec la densité. La encore, la résine folmaldéhyde ne semble jouer aucun rôle et ne bloque pas les liaisons hydroxyles de la cellulose comme on aurait pu le penser.

A l'aide de la formule de Kirkwood [[7], [8], [9]], il est possible de calculer la polarisation moléculaire de la cellulose en distinguant $P_\perp$ et $P_\parallel$, et, d'après ces valeurs, nous avons calculé la polarisation moléculaire de l'eau liée. La masse moléculaire du motif anhydroglucose ($C_6H_{10}O_5$) qui compose la cellulose, a été prise égale à 162. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

CONCLUSION. — On a mis en évidence l'anisotropie d'une pâte cellulosique à l'état sec, anisotropie qui tend à diminuer avec l'augmentation de la pureté de la cellulose obtenue.

A l'état conditionné, l'anisotropie est exaltée par la présence de l'eau liée à la cellulose. L'eau est liée à la cellulose par liaison hydrogène et, suivant la densité de l'échantillon envisagé, l'angle de cette liaison hydrogène est modifié. Ce fait n'était pas admis par Hermans [6]. D'après

Kirkwood [8], l'eau elle-même présente un caractère anisotrope à cause de la variation des angles de la liaison hydrogène suivant le sens du champ envisagé.

TABLEAU II.

	Densité, sec (g/cm³).	ε' sec.	Polarisation, cellulose sèche (cm³).	ε' conditionné, humidité 7 %.	Densité, conditionné (g/cm³).	Fraction molaire cellulose.	Fraction molaire eau.	Polarisation, eau liée (cm³).
⊥	0,93	2	48,5	2,35	1	$\frac{0,93}{162}$	$\frac{0,07}{18}$	22
⊥	0,465	1,48	46	1,58	0,5	$\frac{0,465}{162}$	$\frac{0,035}{18}$	19
‖	0,93	2,16	55,2	3,1	1	$\frac{0,93}{162}$	$\frac{0,07}{18}$	57,5
‖	0,465	1,78	77	2,05	0,5	$\frac{0,465}{162}$	$\frac{0,035}{18}$	35,5

La résine mélamine-formaldéhyde, d'autre part, ne bloque pas les groupements hydroxyles de la cellulose; elle peut se fixer en partie sur d'autres groupements, par rétention mécanique et par adsorption sur les fibres.

A l'état humide, les liaisons des fibres par les groupements hydroxyles sont détruites lors de la pénétration de l'eau dans le papier; il semble, d'après nos derniers travaux, que la résine mélamine-formaldéhyde, n'ayant aucune liaison chimique avec le matériau fibreux, empêche par sa structure tridimensionnelle le gonflement, à l'état humide, ce qui conserve alors une certaine résistance au papier.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) SHAW et WINDLE, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1752.
(2) LE PETIT, *Thèse*, Université de Bordeaux, 1963.
(3) VON HIPPEL, *Dielectrics and waves*, J. Wiley and Sons, New-York, London, 1954.
(4) VON HIPPEL, *Les diélectriques et leurs applications*, traduit par M. SAUZADE, Dunod, Paris, 1961.
(5) DAKIN et WORKS, *J. Appl. Phys.*, 18, 1947, p. 789.
(6) HERMANS, *Contribution à l'étude physique des fibres cellulosiques*, traduit par M. CHÊNE, Dunod, Paris, 1952.
(7) KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 911.
(8) KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 175.
(9) POWLES, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 377.
(10) COLLIE, *Proc. Phys. Soc.*, London, 60, 1948, p. 145.
(11) SAXTON, *Proc. Roy. Soc.*, London, A, 213, 1952, p. 473.

(Laboratoire de Chimie physique de l'École Française de Papeterie et Laboratoire d'Hyperfréquence de l'École d'Ingénieurs Électroniciens, chemin des Martyrs, Grenoble, Isère.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'une association eau-pyridine par mesure des coefficients de diffusion propre de l'eau et de la pyridine.* Note (*) de MM. **Bernard Brun**, **Robert Gaufres**, **Jacques Rouvière** et **Jean Salvinien**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les variations des coefficients de self-diffusion de la pyridine et de l'eau, en fonction de la concentration en eau de la solution eau-pyridine, mettent en évidence le complexe formé par les deux constituants.

Par la méthode du tube capillaire [1], en milieu chimiquement homogène, nous avons mesuré les coefficients D de diffusion propre de l'eau et de la pyridine pour des concentrations pondérales en eau variant de 0 à 100 %. L'eau ou la pyridine étaient marquées sur l'hydrogène par du tritium. Le dosage de l'élément marqué au début de l'expérience et après un temps t de diffusion permet de calculer le coefficient de diffusion propre de la molécule correspondante par la formule

$$\bar{c} = \frac{8\,c_0}{\pi^2}\exp\frac{-\pi^2 D t}{4L^2},$$

valable lorsque $Dt \geqq 0{,}2$, condition facilement réalisable si le temps t est assez long.

Les solutions étudiées étaient maintenues rigoureusement à la température $\theta = 25^\circ C$.

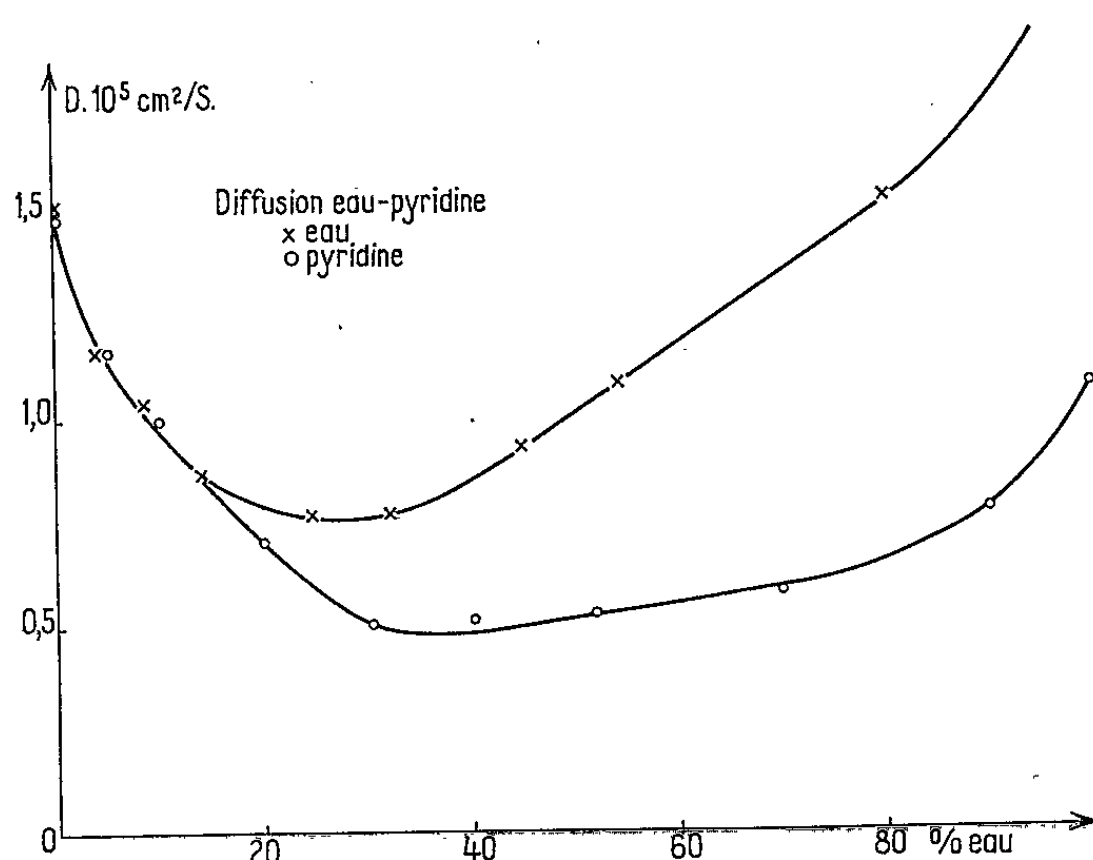
Dans le tableau I sont rassemblés les résultats de nos mesures.

TABLEAU I.

Coefficients D *de diffusion propre de l'eau et de la pyridine en fonction de la concentration pondérale en eau* ($\theta = 25^\circ$).

	D (eau) ($cm^2.s^{-1} \times 10^5$)	D (pyridine) ($cm^2.s^{-1} \times 10^5$).
0	1,525 (traceur)	1,50
5	1,15	1,17
10	0,987	1,028
15	0,882	0,875
20	0,805	0,713
25	0,780	0,595
30	0,782	0,500
40	0,860	0,502
50	1,005	0,530
60	1,170	
70	1,362	0,605
90	1,775	0,776
100	2,30	1,090 (traceur)

La figure représente les courbes des variations de D (eau) et D (pyridine) en fonction du pourcentage en eau. Nous constatons que, pour des concentrations en eau comprises entre 0 et 18 %, les deux courbes coïncident sensiblement.



Or, les coefficients d'autodiffusion de l'eau et de la pyridine sont très différents l'un de l'autre. En particulier, le coefficient d'autodiffusion de l'eau, mesuré par de nombreux auteurs et par nous-mêmes, a toujours été trouvé supérieur à $2.10^{-5}\,cm^2.s^{-1}$ [(2), (3)].

Par ailleurs, nous ne pouvons raisonnablement interpréter la coïncidence des courbes par une éventuelle réaction d'échange entre les hydrogènes marqués des molécules d'eau et des molécules de pyridine.

La seule hypothèse plausible consiste à supposer que les molécules de pyridine et d'eau s'associent, sans doute par formation d'une liaison hydrogène entre le doublet libre de l'atome d'azote de la pyridine et l'un des atomes d'hydrogène de l'eau.

Si l'on admet la formation d'un complexe de la forme C_6H_5N, H_2O, il est facile de montrer, par des calculs approximatifs, que pour des concentrations en eau comprises entre 0 et 18 %, les deux courbes doivent être sensiblement confondues, le coefficient de diffusion de l'eau demeurant un peu inférieur à celui de la pyridine puisque l'eau est entièrement transportée par un complexe dont la masse moléculaire $M = 97$ g est supérieure à celle de la pyridine pure $M = 79$ g.

Quand la concentration est supérieure à 20 %, de l'eau libre commence à diffuser et les deux courbes se séparent.

L'expérience montre en outre que :

1° Pour des concentrations en eau supérieures à 30 %, le produit ηD de la viscosité par le coefficient de diffusion reste pratiquement constant

pour la pyridine. Il est donc probable que le complexe eau-pyridine reste identique à lui-même dans ce domaine.

2° Par contre, le produit ηD relatif à l'eau croît d'abord rapidement avec la concentration en eau, puis tend à se stabiliser. Ces variations du produit ηD pour l'eau ne nous surprennent pas. Elles s'observent dans le cas des solutions salines et proviennent, tout au moins partiellement, de variations importantes dans l'association par liaisons H des molécules OH_2.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(¹) Berne et Berggreen, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 428.
(²) F. S. Nakayama et R. D. Jackson, *J. Phys. Chem.*, 67, nº 4, 1963, p. 932.
(³) J. H. Wang, *J. Phys. Chem.*, 58, nº 9, 1954, p. 687.

(*Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences de Montpellier, Hérault.*)

PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Causes initiales de la formation de germes cristallins par condensation de plasmas froids sur des supports en silice.* Note (*) de MM. **Guy Perny** et **Bernard Laville-Saint-Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Introduction. — La formation de rayures, pour la détermination des épaisseurs de couches minces [1] obtenues par pulvérisation cathodique réactive (P. C. R.), montre que l'adhérence des dépôts dépend de la nature de la couche et de l'énergie des particules dans le plasma initiateur. Nous nous sommes attachés à déterminer la nature des liaisons existant entre le support et la couche mince, afin d'expliquer ces différences d'adhérence.

Nous utilisons comme support des lames de silice fondue, optiquement planes. Sur la structure bidimensionnelle schématique des verres proposée par Zachariasen [2] (*fig.* 1) nous appellerons :

X le nombre moyen d'ions oxygène non fixateurs par polyèdre (SiO_4);
Y le nombre moyen d'ions oxygène fixateurs par polyèdre;
$Z = X + Y$ le nombre moyen total d'atomes d'oxygène par polyèdre.

Nous pouvons transposer facilement ces résultats à nos supports en silice. En effet, l'analyse des supports par fluorescence des rayons X montre l'absence de tout autre élément que le silicium à des concentrations supérieures au 10^{-6} à l'exception de traces de chlore et de soufre, qui proviennent des lavages subits par le support (cliché 4 A, partie gauche).

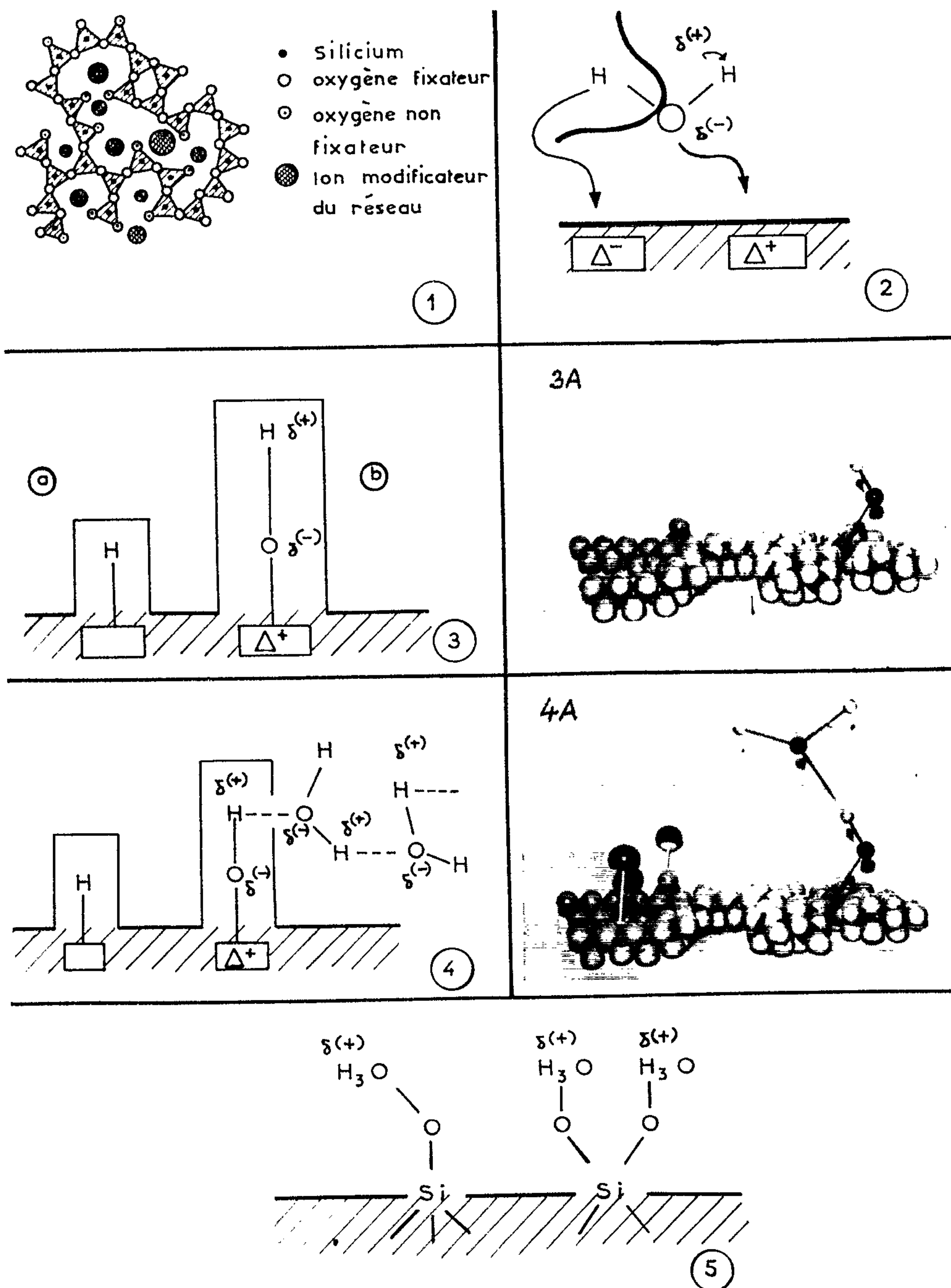
De plus, ces éléments sont faiblement adsorbés à la surface de la silice et ne créent pas de défauts de réseau. Nous ferons donc l'hypothèse que la silice utilisée ne contient pas d'atomes modificateurs du réseau.

Dès lors la formule stœchiométrique de SiO_2 devient, dans l'écriture de Zachariasen : $X = 0$, $Y = 4$, $Z = 4$.

Notons que de nombreuses propriétés sont directement liées à la valeur de Y, parmi lesquelles nous citerons : *a.* la cohésion interne; *b.* la réactivité chimique.

Structure de la silice. — On sait que SiO_2 est constitué par la juxtaposition, plus ou moins ordonnée, de tétraèdres élémentaires (SiO_4). La diffraction des rayons X a permis à E. A. Porai-Koshits [3] de montrer que la silice amorphe contient également des domaines cristallins, constitués, selon F. Oberlies et A. D. Dietzel [4], d'anneaux sextuples de tétraèdres (SiO_4).

Le silicium est lié aux atomes d'oxygène par des liaisons covalentes σ d'orbitales hybrides sp^3. La liaison est donc une liaison forte (2,00 selon la formule de Pauling). D'après la composition électronique élémentaire, il n'existe aucune direction de délocalisation des électrons et, par conséquent, aucune possibilité de liaison chimique. Donc SiO_2 stœchiométrique doit présenter une inertie chimique et une cohésion très grandes. Les couches minces, déposées sur les lames de silice supposée stœchio-



Cliché 3 A. — Groupement (—OH) situé à la surface de la silice.

Cliché 4 A.

Partie droite : Amorce de formation de la pellicule acide par liaison hydrogène entre une molécule polaire d'eau et un groupement (—OH) superficiel.

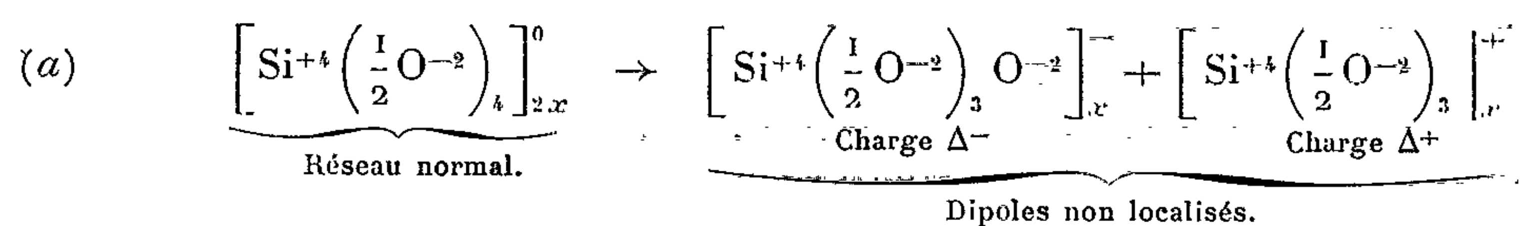
Partie gauche : Atomes de soufre et de chlore introduits par le nettoyage chimique et liés à la silice par adsorption physique.

métrique, devraient donc être peu adhérentes, puisque les seules forces de liaison possibles entre la silice pure et le dépôt, sont des forces de Van der Waals et d'adsorption physique peu intenses. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive.

Étude de la surface des supports en silice. — Les supports de silice optiquement plans, que nous utilisons, contiennent des groupements (—OH) provenant de la fabrication. Comme nous l'avons vérifié par spectroscopie d'absorption infrarouge, ces groupements (—OH) existent, d'une part sous forme libre (bande d'absorption à $\sim 2{,}75\ \mu$), d'autre part sous forme liée par pont d'hydrogène à des ions oxygène non fixateurs du réseau (bande à $\sim 3{,}85\ \mu$) [5]. Nos lames contiennent 1 % de ces groupements. Ces derniers entraînent automatiquement la formation de défauts de réseau donneurs et accepteurs [5]. Nous admettrons que leur densité est maximale dans les domaines amorphes. Nous les appellerons défauts intrinsèques.

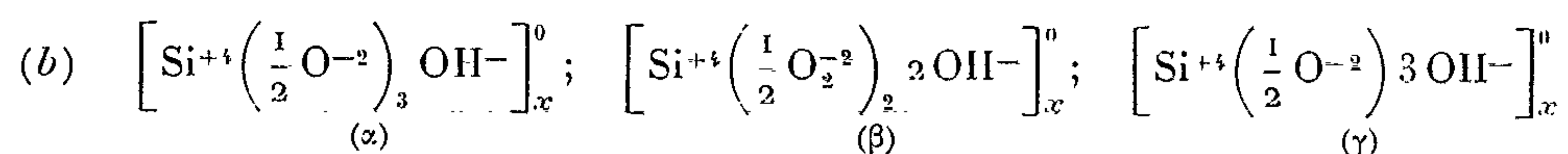
De plus, le polissage optique des lames de silice rompt des liaisons σ, dans les monocristallites [6] ou dans les chaînes amorphes, et fait apparaître ainsi des défauts de réseau supplémentaires également donneurs et accepteurs.

Considérons le mécanisme de rupture proposé par Weyl [7] [équation (*a*)] :



Lorsqu'une molécule polaire d'eau s'approche de la surface de la silice, elle crée une séparation des charges du dipôle, auxquelles elle se lie ensuite par des liaisons « faibles » non localisées [8] (*fig.* 2). La présence des défauts accepteurs de SiO_2 va favoriser l'apparition d'une charge positive réelle à sa surface, au voisinage du $O\delta(-)$ de l'eau, créant ainsi une liaison chimique forte et localisée.

Il se forme des composés du type [équation (*b*)] :



Or la formation des complexes (β) et (γ) nécessite, lors du polissage, la rupture de deux ou trois liaisons Si-O. Des considérations sur les conditions d'encombrement stérique nous permettent de faire les hypothèses suivantes :

— la formation des complexes (γ) est pratiquement impossible;

— le nombre de complexes (β) est beaucoup moins important que le nombre de complexes (α).

Dans la suite de cette étude, nous ne considérerons, par conséquent, que les réactions qui concernent les composés du type (α), c'est-à-dire ceux qui ne mettent en jeu qu'une liaison (—OH).

Nous aurons donc, à la surface des lames, la disposition indiquée sur la figure 3 (cliché 3 A).

On voit, d'après (*b*) de la figure 3, qu'une fraction de charge positive reste vacante sur un atome d'hydrogène. D'où la possibilité de *liaison par pont d'hydrogène* avec de nouvelles molécules d'eau. La figure 4 [10] illustre ce mécanisme. Celui-ci se poursuit éventuellement par l'intermédiaire d'un des atomes $H\delta^{+}$, le support en silice sera donc recouvert d'une pellicule, dont les propriétés seront celles d'acides de Brönsted (*fig.* 5). L'élimination de cette pellicule nécessite la mise en œuvre d'énergies de l'ordre de 0,45 eV, ce qui est exclu dans un mécanisme d'évaporation thermique.

Nous verrons dans un prochain Mémoire comment la suppression de cette couche de passage permet, au contraire, de proposer un mécanisme d'adhérence des couches dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) Méthode de Nomarski.

(2) ZACHARIASEN, cité par STEVELS, *Philips Rev. Tech.*, 23, nos 9-10, 1960-1961, p. 325.

(3) E. A. PORAI et KOSHITS, *Glastech. Ber.*, 33, 1959, p. 450.

(4) F. OBERLIES et A. DIETZEL, *Glastech. Ber.*, 30, 1957, p. 37.

(5) SCHOLZE, *Glastech. Ber.*, 32, 1959, p. 81, 142, 278, 314, 381 et 421.

(6) Takahashi (8) a aussi montré que des cristaux de quartz se recouvraient d'une couche de texture amorphe riche en groupements (—OH), lors d'une action mécanique telle que le polissage.

(7) WEYL, cité par BATESON, *Vacuum*, 2, 1952, p. 365.

(8) TAKAHASHI, Conférence prononcée à l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse le 27 octobre 1964.

(9) WOLKENSTEIN, *Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs*, Masson, Paris, 1961, p. 48.

(10) Cliché 4 A, partie gauche.

(*Laboratoire de Physicochimie des Couches minces solides,*
École Supérieure de Chimie,
24, quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Analyses radiocristallographique et thermique différentielle simultanées de la transformation directe* $\alpha \rightleftharpoons$ I *dans un alliage or-cuivre-nickel dérivé de* AuCu *par substitution au cuivre de* 4 at. Ni %. Note (*) de MM. **Michel Gantois**, **Antoine Pianelli** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'installation de diffraction des rayons X aux températures élevées mise au point par l'un d'entre nous [1] permet d'enregistrer simultanément, en température variable, la courbe d'intensité des rayons X et la courbe d'analyse thermique simple ou différentielle. Dans le cas de l'alliage 0,50 Au-0,46 Cu-0,04 Ni, pour une vitesse de 6°C/mn, la transformation s'effectue sans retard au chauffage et avec un retard de 25°C au refroidissement.

Un goniomètre de diffraction des rayons X équipé d'un four électrique à résistance de platine permet d'étudier la structure cristalline des échantillons à haute température et sous un vide élevé.

Un ensemble électronique de régulation et d'enregistrement de la température a été mis au point pour assurer le fonctionnement automatique du four. La description de ce dispositif faisant l'objet d'autres publications [1], nous n'indiquerons ici que les éléments strictement indispensables. Cet ensemble permet de réaliser, entre certaines limites, telle loi de chauffage ou de refroidissement choisie à l'avance. La régulation de température est assurée par un couple Pt-PtRh placé au niveau de l'enroulement chauffant et un régulateur à programme. La température de l'échantillon, une plaquette de poudre fine compressée de $25 \times 20 \times 1,5$ mm³, est enregistrée grâce à un couple chromel-alumel placé dans un trou de 0,5 mm de diamètre. On définit une température de référence dans l'enceinte du four à l'aide d'un second couple chromel-alumel placé au voisinage de l'échantillon mais sans contact thermique avec lui. Ce couple, comme d'ailleurs l'échantillon, est chauffé surtout par rayonnement. En l'absence d'effet thermique dans l'échantillon, la différence de température entre les deux couples varie suivant une loi représentée par la courbe $\Delta\theta_0$ des figures 2 et 3.

Ce dispositif nous permet de réaliser l'étude de l'équilibre ou l'étude cinétique de la transformation directe α (désordonnée) $\rightleftharpoons$ I (ordonnée) que nous avons déjà mise en évidence dans les alliages 0,5 Au-$(0,5 - x)$ Cu-xNi avec $x \geq 0,03$ [2]. Au cours de l'étude radiocristallographique des transformations de ces alliages, nous avons observé sur les courbes d'enregistrement de la température de l'échantillon, des anomalies visiblement liées aux modifications de son spectre de rayons X. Cette observation nous a conduits à enregistrer simultanément la courbe de variation des

intensités des rayons X diffractés par l'échantillon et sa courbe d'analyse thermique. Nous avons utilisé deux méthodes :

a. Sur l'une des deux voies de l'enregistreur galvanométrique, on enregistre la loi $\theta_E = f_E(t)$ de variation de température θ_E de l'échantillon en fonction du temps et sur l'autre voie la loi $\theta_R = f_R(t)$ de variations de la température de référence θ_R.

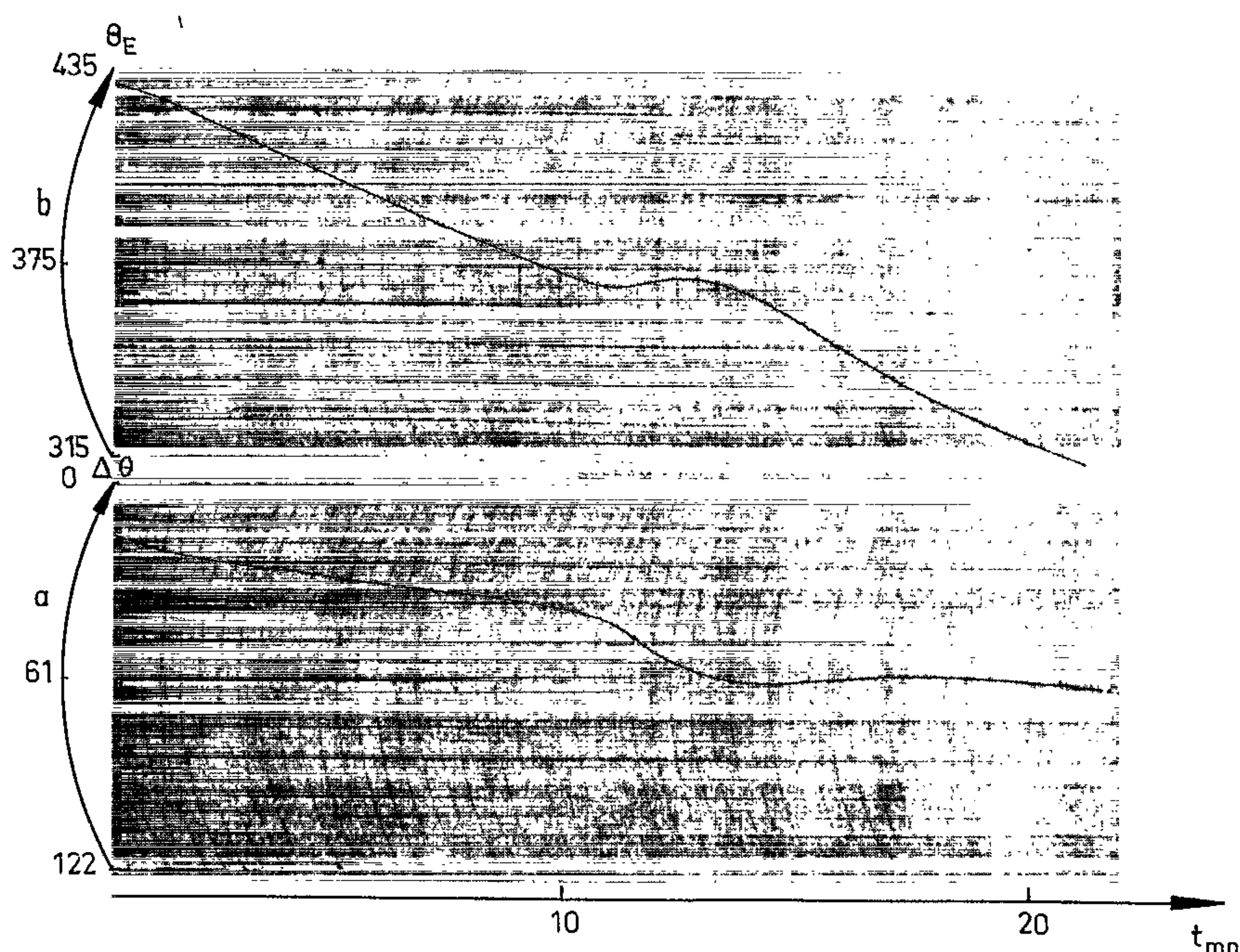


Fig. 1. — Enregistrement graphique des courbes de variations, en fonction du temps :

a. de la différence $\Delta\theta = \theta_E - \theta_R$ entre la température θ_E de l'échantillon et la température θ_R de référence;

b. de la température θ_E de l'échantillon.

b. Sur une voie on enregistre directement $\Delta\theta = \theta_E - \theta_R = f(t)$ et sur l'autre $\theta_E = f_E(t)$ (*fig.* 1). Une exploitation simple de ces enregistrements permet de tracer point par point la courbe d'analyse thermique différentielle $\Delta\theta = \varphi(\theta)$.

Les conditions nécessaires à la détection de l'effet thermique sont d'une part que les échanges thermiques entre l'échantillon et l'enceinte du four soient lents, d'autre part que la transformation soit rapide. Une étude préalable nous a permis de choisir les lois de variations de la température satisfaisant à ces conditions. Nous enregistrons l'intensité de la raie fondamentale (002) de l'alliage en fonction du temps et, par l'intermédiaire du temps, de la température, en bloquant le compteur sur la position de cette raie. On obtient ainsi l'enregistrement des courbes de variations de I_{002} en fonction du temps (*fig.* 2 et 3).

L'examen de la courbe d'analyse thermique et de la courbe de variation de I_{002} en fonction de la température montre qu'au chauffage (*fig.* 2) il n'y a aucun retard cinétique à la formation de la phase désordonnée.

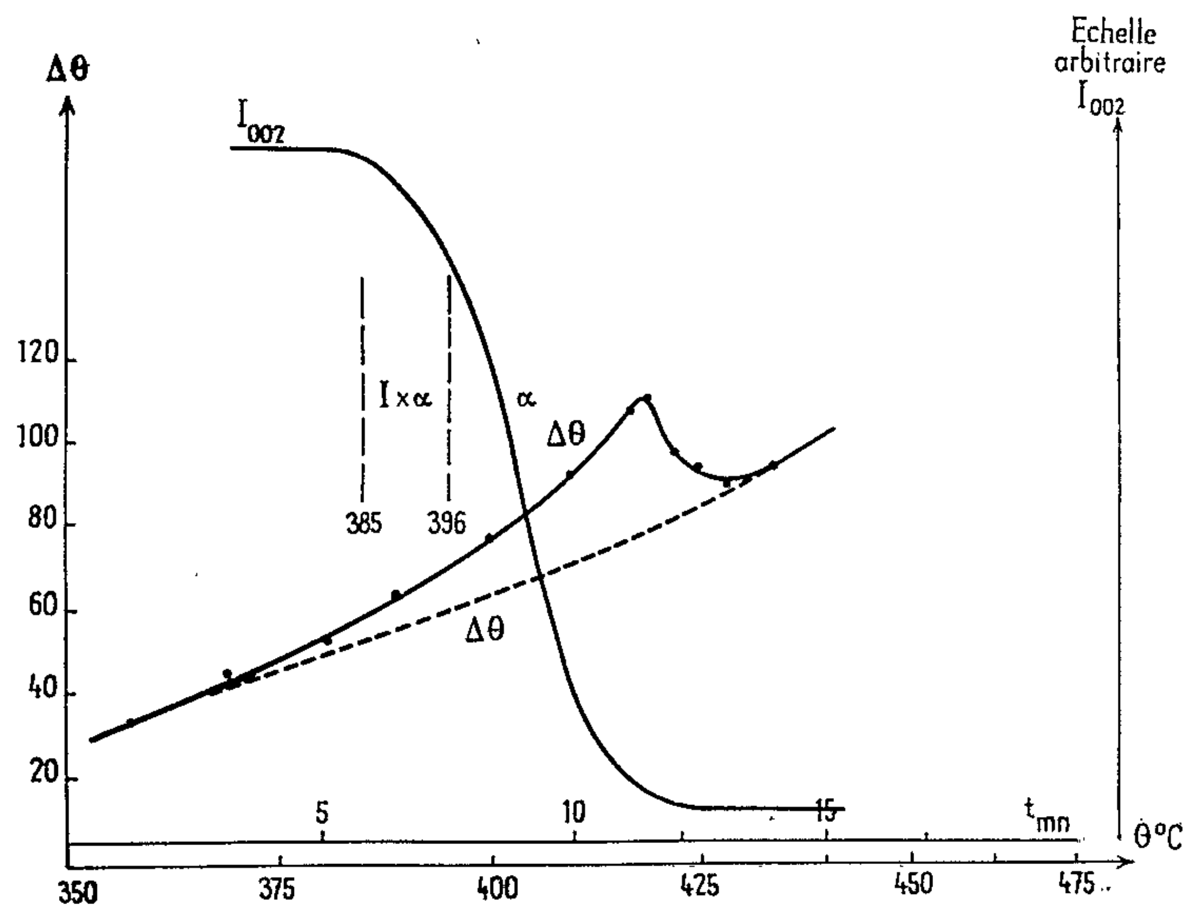


Fig. 2. — Courbes de variations, au chauffage, de la différence de température $\Delta\theta = \theta_E - \theta_R$ et de l'intensité I_{002} de la raie fondamentale (002) en fonction du temps ou de la température. La courbe en pointillé notée $\Delta\theta_0$ représente les variations de $\Delta\theta$ en l'absence d'effet thermique.

Par contre, pour la même vitesse de 6°C/mn, la formation, au refroidissement, de la phase ordonnée subit un retard d'environ 25°C. Nous supposons que ce retard est dû au processus de formation de la phase ordonnée par germination et croissance.

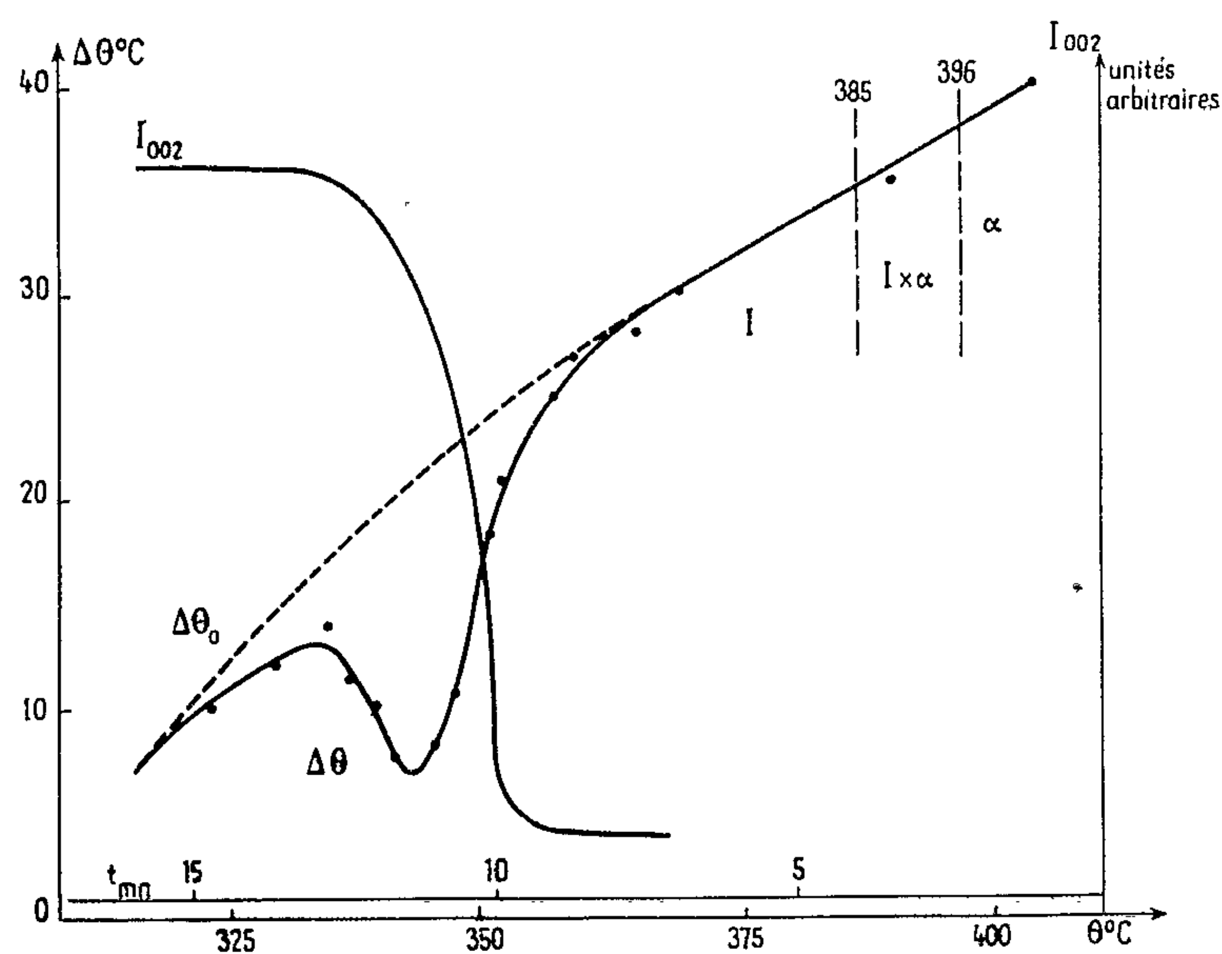


Fig. 3. — Courbes de variations, au refroidissement, de $\Delta\theta$ et I_{002}, en fonction de la température ou du temps.

Il faut cependant noter qu'au chauffage le début de transformation apparaît sur la courbe d'analyse thermique dès 360°C et seulement à 385°C sur la courbe de variations de I_{002} bien que, de façon générale, l'analyse thermique soit moins sensible que la diffraction des rayons X. Nous expliquons ce fait en remarquant que la courbe d'analyse thermique est sensible à la fois aux variations du degré d'ordre et à la transformation biphasée alors que l'intensité I_{002} de la raie fondamentale (002) n'est sensible qu'au changement de phase. Il n'en est pas de même lorsqu'on étudie les variations d'intensité d'une raie de surstructure.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) A. Pianelli (à paraître).

(2) M. Gantois, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2104.

(*Laboratoire de Physique de l'État Métallique, E.N.S.M.I.M., Faculté des Sciences, parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle* et *Département de Métallurgie, C. E. A., Saclay, B. P. n° 2, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'épaisseur des éprouvettes et de la taille des grains sur la valeur de l'écrouissage critique; cas des éprouvettes minces d'aluminium.* Note (*) de M. **Étienne Coquet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous montrons que le succès de la méthode de préparation de monocristaux d'aluminium par cristallisation après écrouissage critique dépend des valeurs relatives de la grosseur moyenne des grains et de l'épaisseur des tôles. Dans le cas où l'obtention de feuilles monocristallines est envisagée, il sera nécessaire d'agir sur la grosseur moyenne des grains par une série de traitements mécaniques et thermiques préliminaires.

Nous nous proposions de préparer, par une méthode de recristallisation après écrouissage critique [1], des monocristaux très minces d'aluminium à partir d'éprouvettes laminées de pureté 99,7 %. Lacombe [2] et Beaujard [3], en particulier, ont déjà montré l'influence d'un certain nombre de facteurs sur la valeur de l'écrouissage critique. Nos résultats mettent en évidence l'influence conjuguée de l'épaisseur des éprouvettes et de la taille des grains sur la valeur de l'écrouissage critique de croissance [4].

Pour séparer les rôles de ces deux paramètres, il était nécessaire de disposer de différentes grosseurs de grains, choisies *a priori*, pour une même épaisseur e d'éprouvettes. Afin d'assurer une reproductibilité des résultats, la taille des grains devait être sensiblement constante le long de la matrice. Après un laminage important $[\tau = (e_0 - e)/e_0]$ et un recuit préliminaire dynamique dans un four à gradient stabilisé à une température de 550°C avec une vitesse de passage de 75 cm/h, on obtient une tôle d'épaisseur e et dont la dimension moyenne des grains est d_m.

Un nouvel écrouissage par traction d'une valeur E supérieure à l'écrouissage critique, suivi d'un nouveau recuit identique au précédent, fournit une tôle dont la dimension moyenne des grains est cette fois d_M. Nous avons observé que pour des valeurs données de e et de d_M, un écrouissage E fournissait de façon reproductible un grain de dimension d_M bien définie.

La détermination de la valeur E_c de l'écrouissage critique relative à une tôle d'épaisseur e et de grosseur de grains d_M est ensuite effectuée à l'aide d'une série d'éprouvettes écrouies par traction à des taux croissants et recuites à une température de 550°C à la vitesse de 5 cm/h. Le diagramme 1 présente, pour différentes valeurs de e, la variation de E_c en fonction de d_M. Il fait apparaître un fait bien connu : pour une épaisseur donnée, l'écrouissage critique croît lorsque la dimension moyenne des grains auxquels il est appliqué augmente; mais, en outre, on observe que E_c

croît lorsque e diminue. Le tableau ci-dessous montre que le rapport d_M/e détermine d'une façon prépondérante la valeur de E_c.

$\frac{d_M}{e}$ e_{mm}...	0,2.	0,5.	1.	2.	3.	Valeur moyenne.
1.........	3 %	4 %	5 %	4 %	4 %	4 %
0,5.......	–	3	4	3	3	3
0,2.......	–	2	2,5	2	2	2

Lorsque le rapport d_M/e tend vers zéro, les courbes $E_c = f(d_M)$ convergent approximativement en un point de coordonnées $d_M = 0$, $E_c = 1,5\ \%$, valeur de l'écrouissage critique relative à une matrice à grains infiniment petits. D'autre part, lorsque d_M tend vers l'infini (cas du monocristal), on sait que la valeur de l'écrouissage critique est finie; ainsi, par exemple, pour un monocristal de 1 mm d'épaisseur, elle est voisine de 10 % ([5]).

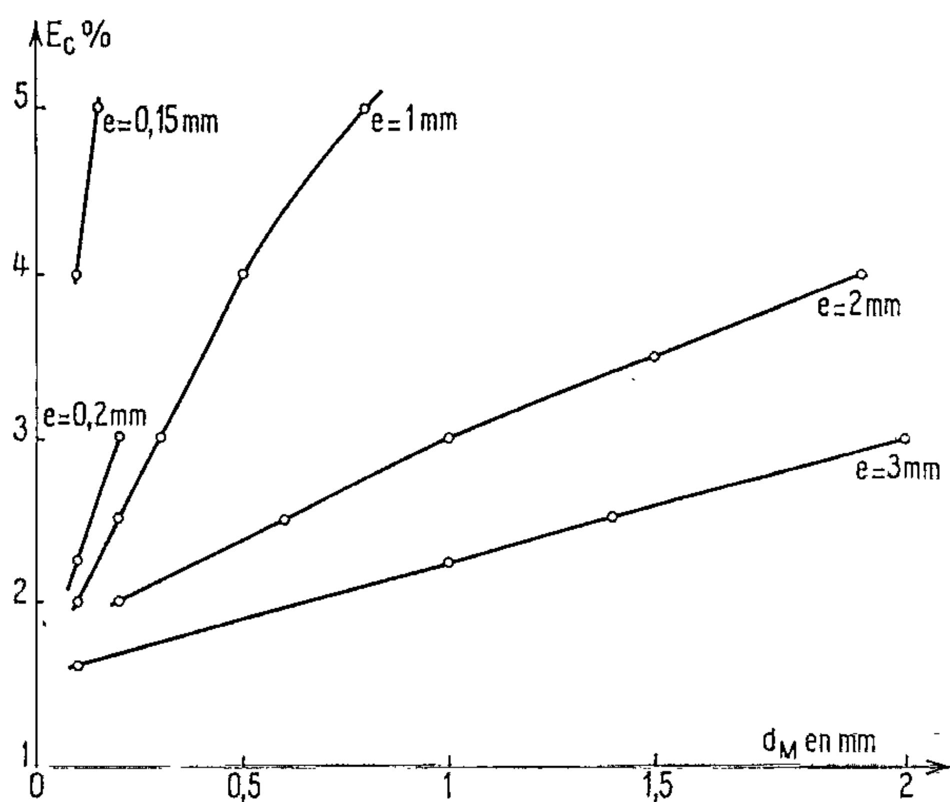


Fig. 1.

Lorsque la dimension moyenne des grains est supérieure à l'épaisseur de l'éprouvette ($d_M/e > 1$), la méthode de l'écrouissage critique ne conduit plus à une recristallisation sous forme de monocristal. La possibilité de préparation de lames minces monocristallines est donc subordonnée à l'obtention préalable de matrices à grains fins de dimension moyenne inférieure ou égale à l'épaisseur de la tôle. Or, la dimension moyenne des cristaux résultant d'un écrouissage par laminage suivi d'un recuit préliminaire varie avec le taux de laminage comme le montre le diagramme 2, pour une épaisseur d'origine de 1 mm, et dépend, en outre, de la valeur de e_c et des dimensions moyennes des grains avant le laminage. On peut donc envisager de laminer la tôle d'origine à un taux aussi voisin que possible de 100 % de façon à obtenir une feuille mince à grains fins; en fait, le diagramme montre que pour un laminage de 95 % conduisant

donc à une tôle de 5/100 de millimètre d'épaisseur, la dimension moyenne des grains serait de 10/100 (donc $d_M/e > 1$). La méthode que nous avons utilisée pour satisfaire la condition $d_M/e \leq 1$ consiste en une alternance de laminages de l'ordre de 30 % suivis de recuits dynamiques à 550°C. Elle nous a permis d'obtenir des lames monocristallines de 0,1 mm d'épaisseur avec un écrouissage critique de 4 %.

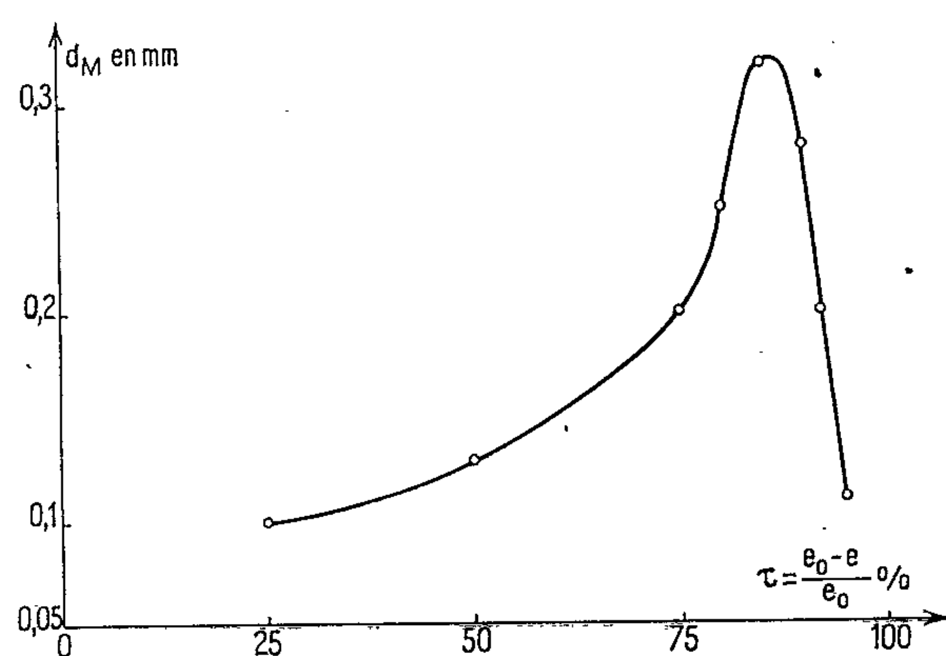


Fig. 2.

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence l'influence prédominante du rapport d_M/e sur la valeur de l'écrouissage critique : il est nécessaire que ce rapport soit inférieur à l'unité pour que la méthode de recristallisation employée conduise à une recristallisation en monocristaux des éprouvettes d'aluminium de 99,7 % de pureté. Cette restriction impose, dans le cas des éprouvettes de faibles épaisseurs, la préparation de matrices à petits grains par une succession de laminages à des taux inférieurs à 50 % suivis de recuits, entre l'épaisseur initiale et l'épaisseur finale désirée. Par cette méthode, il semble que l'épaisseur critique en dessous de laquelle les éprouvettes ne cristallisent plus en monocristaux soit voisine de 50 μ.

(*) Séance du 8 mars 1765.

(1) J. Montuelle, *Thèse* (*Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° NT 100).
(2) P. Lacombe, *Met. Cor. Ind.*, 25, n° 314, octobre 1951.
(3) L. Beaujard, *Thèse* (*Publ. scient. et tech. Min. Air*, 1949).
(4) Goux et Hamelin, *Rev. de Mét.*, 60, n° 2, février 1963.
(5) Montuelle et Daumas, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1511.

(*Laboratoire de Physique du Solide, Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une méthode d'amincissement électrolytique pour l'examen direct des métaux au microscope électronique, notamment dans le cas des spécimens de très petites dimensions.* Note (*) de MM. **Pierre A. Jacquet, Edmond Mencarelli** et Mme **Anne-Marie Nominé**, présentée par M. Georges Chaudron.

La plupart des modes opératoires proposés pour appliquer le polissage électrolytique à la préparation des lames minces destinées à l'observation par transmission dans le microscope électronique ne conviennent qu'à des spécimens de superficie minimale 10×10 mm et d'épaisseur de l'ordre de 0,05 mm (1). Cette restriction sans grande importance dans le cas des études de caractère fondamental, car il est toujours loisible de disposer de tels échantillons, par exemple sous la forme de bandes laminées, peut devenir rédhibitoire lorsqu'il s'agit de problèmes pratiques. Les techniques auxquelles on doit alors recourir ne sont pas sans inconvénients. Elles exigent, soit un matériel spécial, soit le prélèvement, d'ailleurs délicat, de petits disques ne permettant pas de localiser à volonté la région qui subira correctement l'amincissement (2).

L'impossibilité d'obtenir avec l'une quelconque des méthodes électrolytiques actuelles, des lames minces à partir des très petits fragments de chrome représentés en vraie grandeur sur la figure 1 (pour chacun d'eux l'épaisseur varie entre 0,5 et 1 mm), nous a incités à étudier une technique nouvelle fondée sur le principe du polissage électrolytique local au tampon (3). Cette technique s'est révélée par la suite très générale, et bien qu'elle concerne essentiellement le stade final de l'amincissement nous décrirons d'une manière succincte les deux étapes préliminaires qui présentent, la seconde surtout, certaines originalités.

Premier stade (Préamincissement mécanique). — L'épaisseur est amenée à une valeur uniforme, fonction avant tout, de la sensibilité du métal à l'écrouissage, mais aussi de la taille de l'échantillon, et dont dépendront les modalités du stade qui suivra.

L'échantillon est fixé à l'aide de picéine dans un montage spécial conçu pour assurer un collage énergique, sans risque de déformation permanente, et le parallélisme des deux faces qui sont frottées successivement, sans pression excessive, sur les papiers abrasifs de finesse croissante arrosés d'eau.

Deuxième stade (Préamincissement électrolytique). — Deux cas doivent être distingués.

Si le spécimen mesure au moins 10×10 mm et que son épaisseur ait été abaissée mécaniquement jusqu'à 0,10-0,05 mm, l'amincissement devra être continué dans une cellule de polissage électrolytique normale

Pour les spécimens plus petits et de forme irrégulière, tels que ceux de la figure 1, le phénomène de dissolution préférentielle des arêtes n'autorise plus l'emploi de la cellule. La technique du polissage électrolytique au tampon convient alors parfaitement, à condition que l'épaisseur initiale soit au maximum de 0,04 mm, ceci afin de limiter la durée de l'opération car la dissolution est lente et elle ne peut s'exercer simultanément sur les deux faces. La lamelle nettoyée est posée sur une plaque de verre et maintenue par une pince en acier inoxydable assurant un contact électrique quasi ponctuel. Le refroidissement efficace indispensable est obtenu en plaçant le porte-échantillon sur un bloc métallique supporté par une plaque réfrigérante, de telle sorte que la température contre la surface à polir soit de l'ordre de 8 à 10°C. Des interruptions périodiques du courant diminuent également le risque d'échauffement.

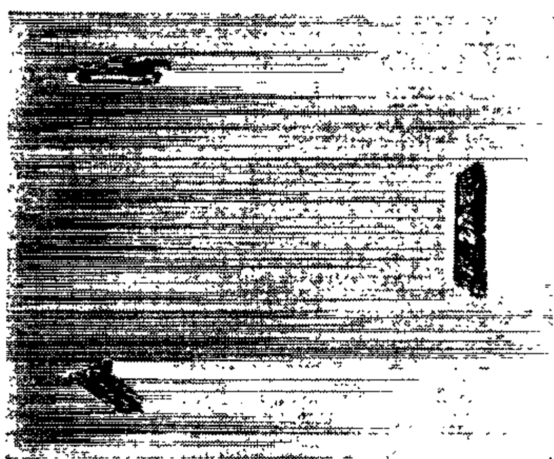


Fig. 1 (G × 1).

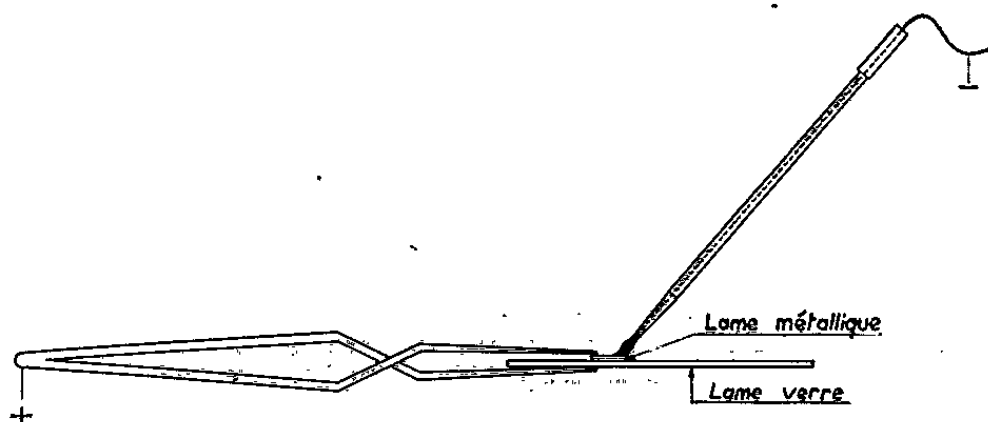


Fig. 2.

Les compositions d'électrolytes sont celles de la technique sous sa forme habituelle, et parmi les modes d'application possibles du tampon, le plus pratique consiste à laisser celui-ci en permanence contre la surface ou, de préférence, sur le ménisque de la goutte déposée. A titre d'exemple l'un des échantillons de la figure 1, préaminci mécaniquement jusqu'à 0,04 mm, est amené à l'épaisseur de 0,03 mm en une quinzaine de minutes sans diminution appréciable de sa superficie utile.

Troisième stade (Amincissement électrolytique final). — Après avoir été lavée et séchée, la lamelle subit dans un dispositif analogue à celui du stade précédent l'action d'un microtampon constitué d'un pinceau d'aquarelliste traversé suivant son axe par un fil de platine qui s'arrête à peu près à la mi-hauteur des poils, l'autre extrémité étant reliée au pôle négatif du circuit d'alimentation (*fig.* 2). La légèreté de cette cathode mobile imbibée d'électrolyte autorise des contacts très doux, par touches successives ou déplacement lent. L'amincissement d'une région choisie exige un pinceau à pointe très effilée et l'action électrolytique est alors dirigée non pas exactement sur cet endroit, mais à son voisinage immédiat. Exécutée de préférence sous une loupe à grand champ de vision, l'opération est arrêtée dès l'apparition d'un ou plusieurs petits trous parfaitement discernables par transparence.

Quatrième stade (Extraction des fragments amincis). — La lamelle détachée de son support subit une succession de lavages à l'eau et à l'alcool au cours desquels les morceaux qui pourraient se détacher sont soigneuse-

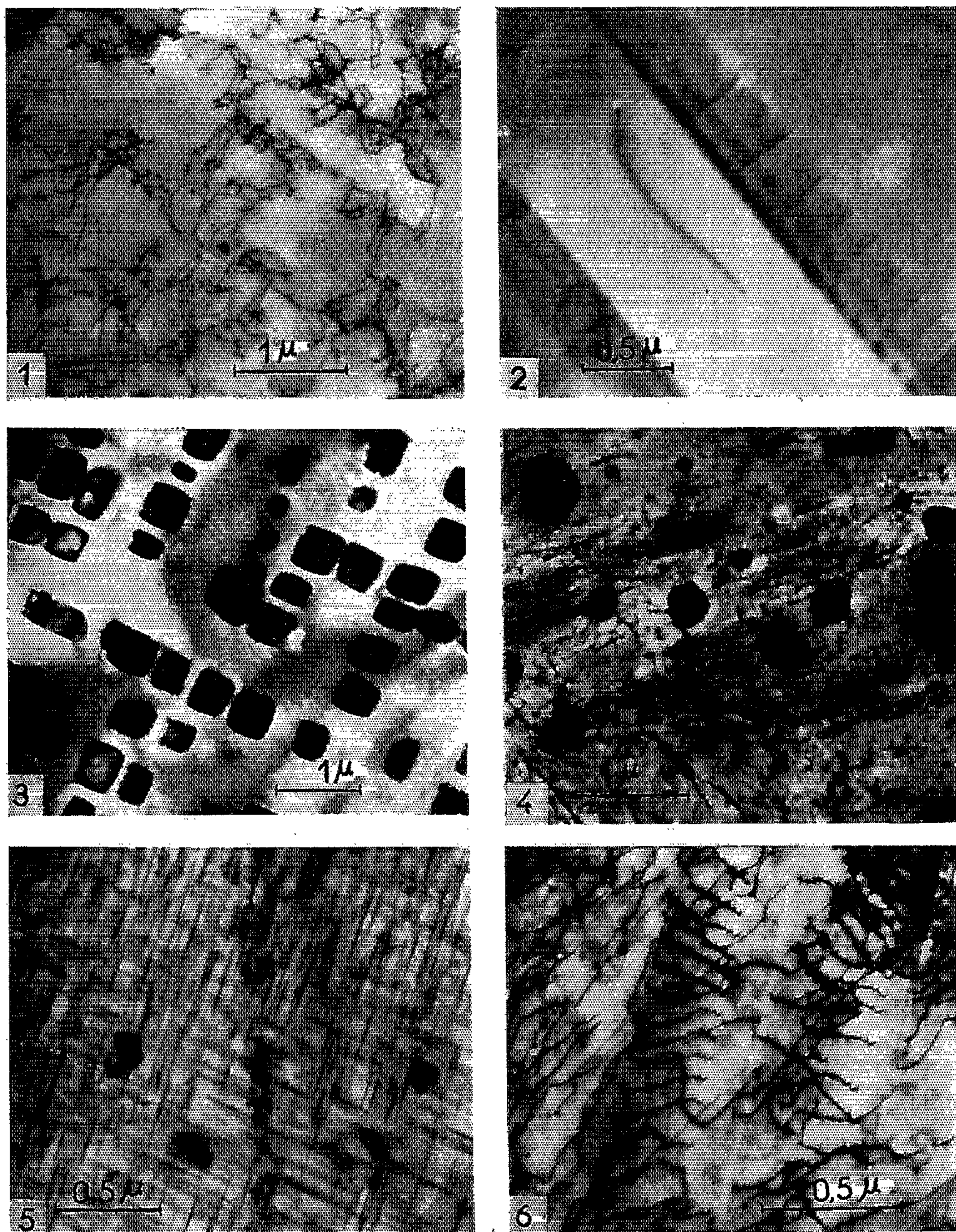


Fig. 3.

1, échantillon de chrome de la figure 1; 2, nickel laminé recuit; 3, alliage nickel-chrome (Nimonic 95) recuit 300 h à 900°C; 4, acier à très haute résistance (Vascojet 1000); 5, alliage d'aluminium AU 2 GN traité 25 h à 195°C; 6, dans la trace d'une rayure de 1,5 mm de longueur produite avec une fine pointe d'acier sur une plaquette de laiton α recuit (épaisseur 0,09 mm) et encore discernable après préamincissement en cellule jusqu'à 0,03 mm.

ment recueillis. Elle est ensuite collée sur verre avec une goutte de vernis pour répliques afin d'éviter toute déformation lors du découpage à la lame de rasoir autour des trous.

Résultats. — La figure 3 montre quelques exemples des résultats obtenus. Les images 1 et 6 illustrent deux avantages importants de la méthode : la possibilité d'étudier de très petits spécimens de forme à peu près quelconque, et d'amincir des régions prédéterminées. Au dernier stade de l'amincissement les dimensions minimales de la lamelle sont celles qui permettent d'assurer les contacts électriques avec la pince conductrice et la pointe du pinceau. Ces contacts étant quasi ponctuels le rendement de l'opération, c'est-à-dire le nombre de fragments minces utilisables, est toujours plus grand qu'avec n'importe laquelle des techniques électrolytiques connues. Par rapport à celles-ci la simplicité de l'appareillage et des manipulations mérite aussi d'être soulignée. Le seul défaut pourrait être une lenteur relative de la dissolution, conséquence de la basse densité de courant. Nous croyons cependant que ce dernier facteur serait plutôt favorable à l'homogénéité d'épaisseur sur des plages étendues et à la conservation d'éléments de la structure (images 3 et 4, *fig.* 3). Enfin, il est important de mentionner qu'en appliquant le polissage au pinceau à la gaine en acier inoxydable (épaisseur : 0,1 mm) d'un thermo-couple cuivre-constantan la température mesurée reste toujours inférieure à 25°C. Or, le polissage en cellule, avec le même électrolyte, d'une pièce identique, conduit au bout de quelques secondes à une température de 90 à 100°C. Ainsi, le phénomène d'échauffement pendant l'amincissement électrolytique sur lequel l'attention a été récemment attirée ([4]) n'est pas à redouter avec la méthode du pinceau.

(*) Séance du 15 mars 1965.

([1]) N. Azam, M. Bouleau et P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 698; N. Azam et M. Bouleau, *J. Microscopie*, 1, 1962, p. 121.

([2]) M. A. P. Dewey et T. G. Lewis, *J. Scient. Instr.*, 40, 1963, p. 385; G. Blankenburgs et M. J. Wheeler, *J. Inst. Metals*, 92, 1963-1964, p. 337.

([3]) P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2068.

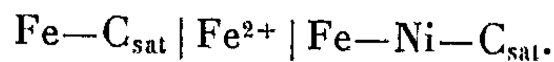
([4]) K. H. Westmacott et J. L. Lytton, *J. Inst. Metals*, 93, 1964-1965, p. 166.

(8, *boulevard Victor, Paris*, 15e.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Détermination électrochimique de l'activité du fer et de son interaction avec le nickel dans le système* Fe—Ni—C *saturé en carbone à* 1500°C. Note (*) de MM. **Claude Petot, Francis Durand** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'activité du fer dans les alliages $Fe—Ni—C_{sat}$ a été déterminée par mesure de f. é. m. des piles $Fe—C_{sat} \mid Fe^{2+} \mid Fe—Ni—C_{sat}$. Par intégration de la relation de Gibbs-Duhem le long de la courbe d'isoactivité du carbone les auteurs déduisent l'activité du nickel. Ils déterminent enfin le paramètre d'interaction $(\partial \ln \gamma_{Fe}/\partial x_{Ni})_{a_C=1,\ x_{Ni}=0}$ des solutions diluées de nickel dans le fer saturé en carbone.

Pour mesurer l'activité du fer dans le système $Fe—Ni—C_{sat}$ à 1500°C, nous avons réalisé les piles de concentration



$$Fe—C_{sat} \mid Fe^{2+} \mid Fe—Ni—C_{sat}.$$

La cellule de mesures est représentée sur la figure 1. Les amenées de courant sont constituées par des baguettes de graphite pur pour spectrographie. Elles demeurent inattaquées, les alliages constituant les électrodes étant saturés en carbone.

L'électrolyte est un mélange de chaux et d'alumine à 50 % en poids, contenant 1,5 % de $FeCl_2$ desséché; il fond à 1400°C. Les creusets et gaines, qui sont en alumine Degussit AL 23, résistent à l'attaque de l'électrolyte dans le domaine de température couvert par l'expérience, et leur résistivité est encore très élevée. L'ensemble est placé sous vide durant 12 h, puis fondu et maintenu sous argon pendant les mesures effectuées au cours de paliers à 1500°C. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh 10 %/Pt-Rh 40 %. Nous réalisons une quinzaine de paliers successifs répartis sur 12 h au minimum. Durant cette période, nous vérifions la reproductibilité des mesures en suivant l'évolution des f. é. m. dans l'intervalle de température 1450-1550°C.

Le mécanisme électrochimique adopté fait intervenir l'ion Fe^{2+}; en effet, l'analyse de l'électrolyte après l'expérience montre l'absence de nickel et de fer ferrique.

Nous avons préparé 18 alliages de rapport x_{Ni}/x_{Fe} déterminé, à partir du mélange pulvérulent des métaux purs et d'un excès de graphite (1). La courbe de solubilité du carbone dans le fer en présence de nickel [(2), (3)] permet de connaître la teneur en carbone.

La f. é. m. est proportionnelle à la différence entre les potentiels chimiques du fer $\overline{G}_{(((Fe)))}$ dans l'alliage ternaire, et $\overline{G}_{((Fe))}$ dans l'alliage de référence $Fe—C_{sat}$

$$\overline{G}_{(((Fe)))} - \overline{G}_{((Fe))} = -2FE.$$

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau où figurent également les enthalpies libres partielles du nickel référées au nickel saturé en carbone,

et déduites de celles du fer par la relation de Gibbs-Duhem. En utilisant les données thermodynamiques sur le système Fe—C ([1]), nous avons pu calculer dans le système ternaire l'activité du fer référée au fer pur liquide.

$\frac{x_{Ni}}{x_{Fe}}$.	E (mV).	$\overline{G}_{(((Fe)))} - \overline{G}_{((Fe))}$ (cal/at.g).	$\overline{G}_{(((Ni)))} - \overline{G}_{((Ni))}$ (cal/at.g).	$\overline{G}_{(((Fe)))} - \overline{G}^0_{(Fe)}$ (cal/at.g).	x_{Fe}.	x_{Ni}.	a_{Fe}.
0	0	0	-	— 1 625	0,798	0	0,631
0,034	2,3	— 106	— 7 418	— 1 731	0,777	0,027	0,612
0,051	3,4	— 157	— 6 162	— 1 782	0,766	0,039	0,603
0,105	6,1	— 281	— 4 644	— 1 906	0,736	0,077	0,582
0,246	12,6	— 581	— 2 842	— 2 206	0,664	0,163	0,534
0,307 } 0,309 }	13	— 600	— 2 766	— 2 225	0,636	0,197	0,532
0,407	16,2	— 748	— 2 339	— 2 373	0,597	0,243	0,510
0,428	18	— 831	— 2 132	— 2 456	0,590	0,253	0,498
0,750	28	— 1 286	— 1 356	— 2 911	0,491	0,368	0,437
1,250	40	— 1 846	— 810	— 3 471	0,388	0,486	0,373
1,995	51	— 2 354	— 479	— 3 979	0,296	0,590	0,323
3,000	63	— 2 909	— 241	— 4 534	0,224	0,671	0,276
3,950	70	— 3 232	— 128	— 4 857	0,181	0,717	0,253
5,000	72	— 3 324	— 104	— 4 949	0,150	0,750	0,245
6,990	76	— 3 509	— 70	— 5 134	0,112	0,785	0,233
8,950	82	— 3 786	— 32	— 5 411	0,090	0,805	0,215
9,900	84	— 3 878	— 24	— 5 503	0,082	0,812	0,219
14,820	92	— 4 247	— 10	— 5 872	0,056	0,836	0,189

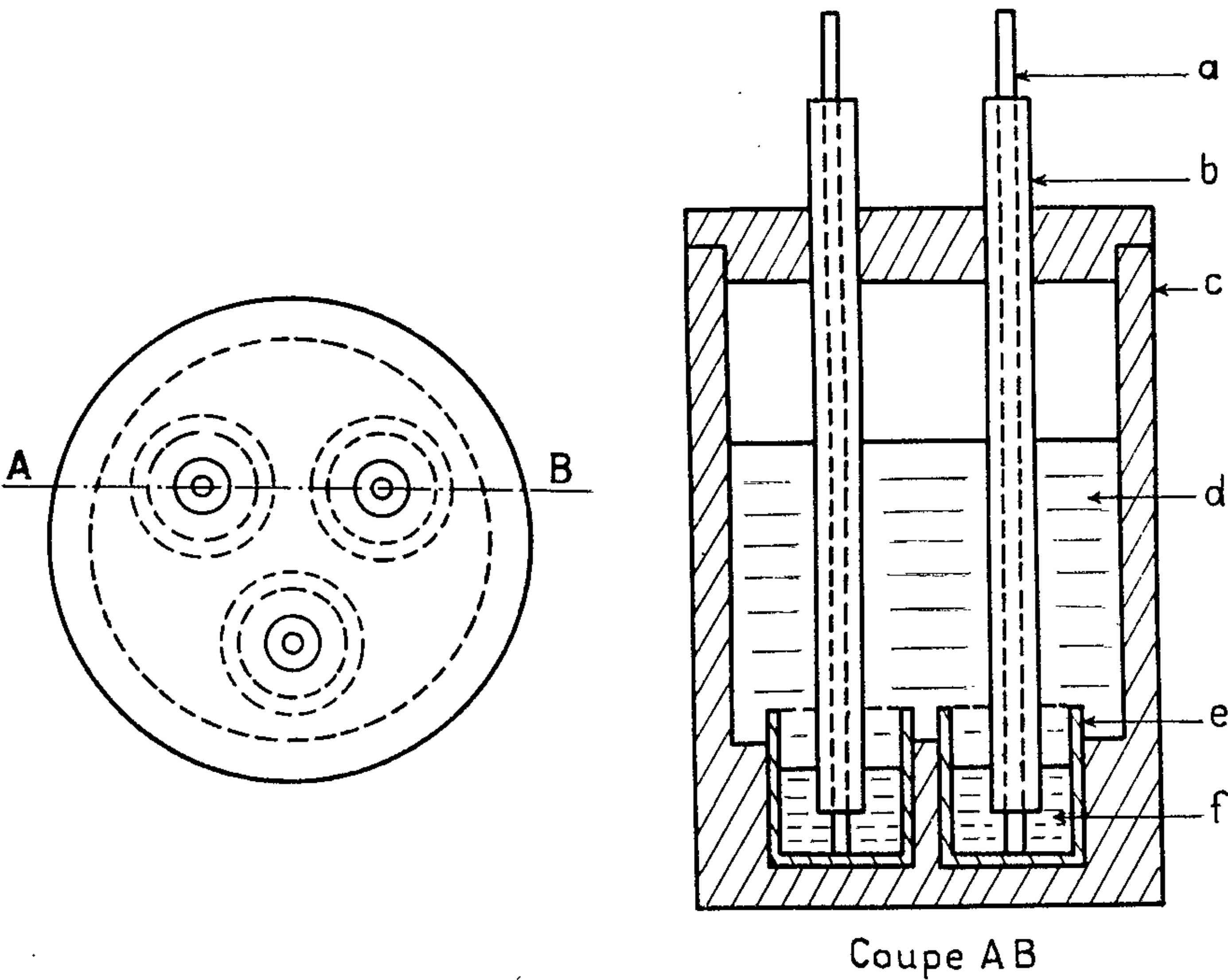


Fig. 1.

a, jonction en graphite; *b*, gaine d'alumine; *c*, creuset en graphite; *d*, électrolyte; *e*, creuset d'alumine; *f*, alliages.

La figure 2 représente l'activité du fer dans le système Fe—Ni—C_{sat} et dans les systèmes binaires Fe—C [4] et Fe—Ni [5]. MP est la courbe de saturation en carbone des alliages ternaires.

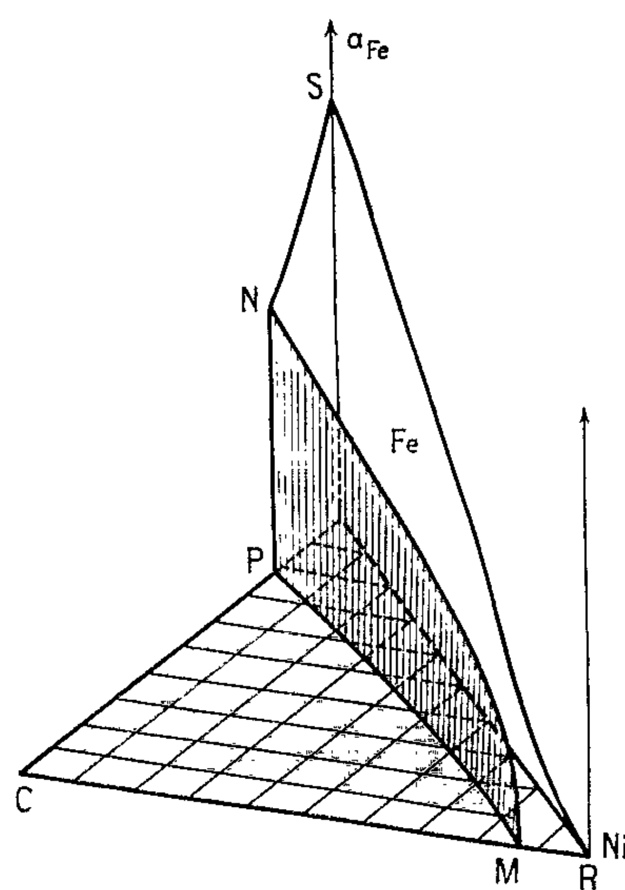


Fig. 2. — Activité du fer à 1500°C dans les systèmes : Fe—Ni—C_{sat} : NM; Fe—Ni : SR; Fe—C : NS.

La différentielle de $\ln\gamma_{Fe}$ permet d'atteindre le paramètre d'interaction du nickel en solution diluée dans le fer saturé en graphite :

$$(1)\qquad \left(\frac{\partial \ln\gamma_{Fe}}{\partial x_{Ni}}\right)_{\substack{a_C=1\\x_{Ni}=0}} = \left(\frac{d \ln\gamma_{Fe}}{d x_{Ni}}\right)_{\substack{a_C=1\\x_{Ni}=0}} - \left(\frac{d x_C}{d x_{Ni}}\right)_{\substack{a_C=1\\x_{Ni}=0}} \left(\frac{\partial \ln\gamma_{Fe}}{\partial x_C}\right)_{\substack{a_C=1\\x_{Ni}=0}}.$$

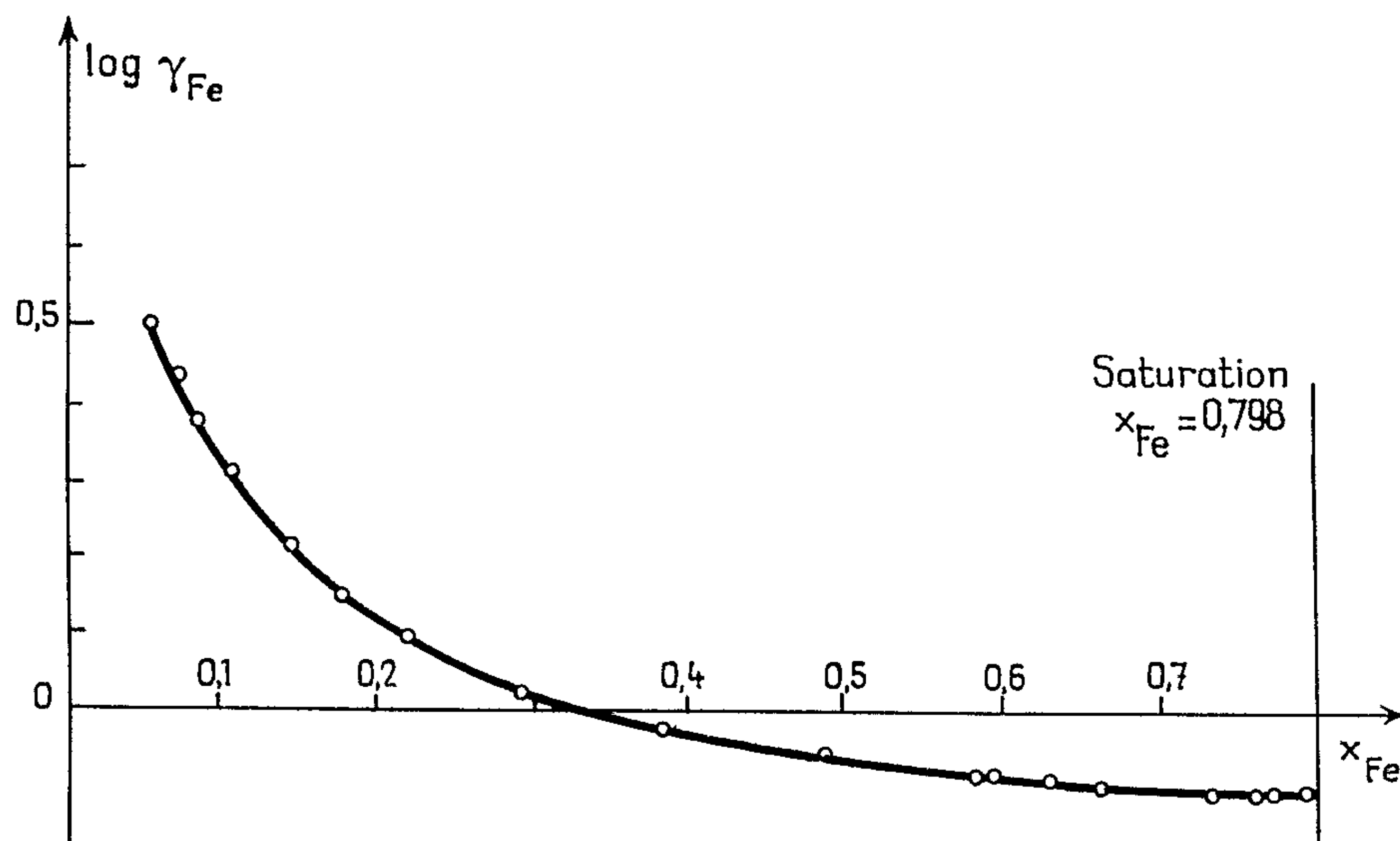


Fig. 3.

Nos résultats expérimentaux permettent le calcul du premier terme du second membre, à partir du tracé de la courbe $\Delta\overline{G}_{Fe} = f(x_{Ni})$. Les mesures de solubilité du carbone dans le fer en présence de nickel [(2), (3)] et les données thermochimiques sur le système Fe—C (4) fournissent le deuxième terme. Voici les valeurs numériques des trois termes :

$$\left(\frac{d \ln \gamma_{Fe}}{dx_{Ni}}\right)_{\substack{a_C=1\\x_{Ni}=0}} = -0,08; \quad \left(\frac{dx_C}{dx_{Ni}}\right)_{\substack{a_C=1\\x_{Ni}=0}} = -0,2; \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_{Fe}}{\partial x_C}\right)_{\substack{a_C=1\\x_{Ni}=0}} = -1,82.$$

Finalement, la relation (1) conduit à la valeur du paramètre d'interaction

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{Fe}}{\partial x_{Ni}}\right)_{\substack{a_C=1\\x_{Ni}=0}} = -0,444.$$

L'absence de données suffisantes sur le système Ni—C empêche la détermination du paramètre d'interaction du fer en solution diluée dans le nickel saturé en carbone.

La figure 3 représente la variation du coefficient d'activité du fer en fonction de sa concentration dans le système ternaire $Fe—Ni—C_{sat}$ à 1500°C.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) Fer électrolytique, 99,9 %; Fer Light, 99,999 %; Nickel ex-carbonyle, 99,8 %; Graphite pur pour spectrographie.

(2) K. Schichtel et E. Piwowarsky, *Arch. Eisenhuttenwes.*, 3, 1929, p. 139-147.

(3) E. T. Turkdogan, R. Hancock, S. Herlitz et J. Dentan, *J. Iron Steel Inst.*, 183, 1956, p. 69-72.

(4) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Wiley and Sons, p. 571.

(5) R. Speiser, A. J. Jacobs et J. W. Spretnak, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 185-192.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,*
39-41, *boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.*)

POLAROGRAPHIE. — *Polarographie du diphényl-éther.* Note (*) de Mme **Jane-Marie Bonnier** et M. **André Braquet**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les auteurs vérifient pour une série de dérivés du diphényl-éther la relation de Hammett. Ils en déduisent le potentiel de réduction du diphényl-éther et mettent ainsi en évidence l'effet d'hypoconjugaison dû à l'oxygène central.

Le diphényl-éther se révèle non réductible à la cathode de mercure dans la gamme des tensions permises par les solvants habituels.

Nous avons donc essayé de déterminer son potentiel de demi-vague en étudiant l'effet des divers substituants sur la tension de réduction.

En comparant le potentiel de demi-vague d'un composé non substitué au potentiel de demi-vague d'un de ses dérivés substitués, nous caractériserons l'incrément ($\Delta E_{1/2}$) du potentiel de demi-vague.

Nous admettons avec Zumman (1) et Jaffe (2), que l'écart $\Delta E_{1/2}$ satisfait approximativement la corrélation de Hammett :

$$(\Delta E_{\frac{1}{2}})_X = \rho_R \sigma,$$

σ, constante de Hammett, traduit l'effet polaire du substituant et ρ_R, constante de réaction, caractérise le groupement réductible. La vérification, au préalable, de cette relation empirique s'imposait et nous l'avons effectuée sur une série des dérivés du diphényl-éther.

Résultats expérimentaux. — Nous avons enregistré directement les courbes courant-tension à l'aide d'un polarographe M.E.C.I. LX 1, et nous avons mesuré les potentiels polarographiques à l'aide d'une cellule d'analyse à anode de mercure. Le sel support est l'iodure de tétra-*n*-butyl-ammonium, de concentration 0,1 mole/l, en solution dans le diméthyl formamide. Les dérivés du diphényl-éther ont été préparés au laboratoire [(3), (4)].

Les valeurs des potentiels de demi-vague ($-E_{1/2}$ en volts) sont réunies dans le tableau I; nous y avons fait figurer également les valeurs de la constante de Hammett selon Jaffe (2) :

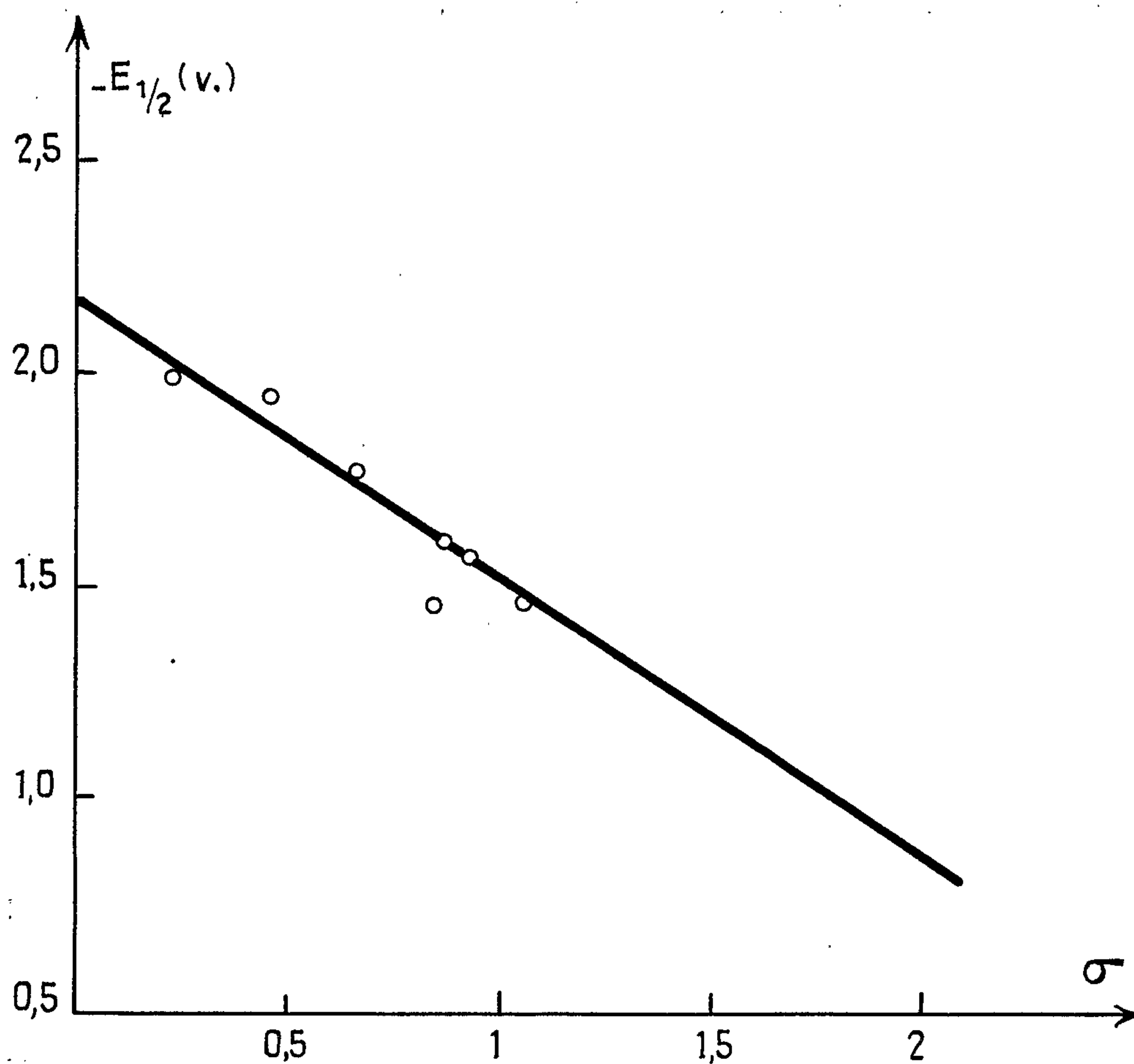
TABLEAU I.

$C_6H_5-O-C_6H_4-X$.	$-E_{\frac{1}{2}}$ (V).	σ.	$X-C_6H_4-O-C_6H_4-X$.	$-E_{\frac{1}{2}}$ (V).	σ.
X = 4-Br.......	1,98	0,23	X = 4.4'-Br............	1,93	0,46
4-CN......	1,79	0,66	4.4'-CH_3CO........	1,45	1,04
4-NO_2.....	1,44	0,78	4.4'-COOH.........	1,60	0,86
			4.4'-$COOC_2H_5$.....	1,56	0,90

La corrélation empirique de Hammett est vérifiée avec une approximation suffisante pour les calculs envisagés dans cette série des dérivés du diphényl-éther.

On peut admettre la linéarité de la courbe représentative du potentiel de demi-vague en fonction de la constante de Hammett (*fig.* 1); l'équation de la droite obtenue par la méthode des moindres carrés est la suivante :

$$(1) \qquad -E_{\frac{1}{2}} = -0,68\sigma + 2,18.$$



La constante de Hammett étant nulle dans la molécule non substituée, l'extrapolation de cette droite donne la tension de réduction du diphényléther :

$$E_{\frac{1}{2}} = -2,18 \text{ V}.$$

Cette valeur justifie bien l'impossibilité de mesure directe dans le solvant utilisé.

L'incrément $(\Delta E_{1/2})_X$ dû au substituant X est donc égal, d'après l'équation (1), à

$$\left(\Delta E_{\frac{1}{2}}\right)_X = 0,68\sigma.$$

La constante de réaction ρ_R est la valeur absolue de la pente de la droite; elle est ici égale à 0,68 V. Dans les mêmes conditions les résultats pour le diphényl sont :

$$-E_{\frac{1}{2}} = 2,07 \text{ V},$$

ρ_R de l'ordre de 0,3 V.

Ces résultats traduisent d'une part, une conjugaison assez élevée entre les deux noyaux aromatiques directement liés l'un à l'autre comme dans le diphényl, d'autre part, une faible résonance entre les deux noyaux aromatiques du diphényl-éther. L'oxygène central est la cause de cet abaissement de conjugaison.

Les composés les plus réactifs sont généralement les moins stables. On peut donc établir que la série du diphényl-éther est plus réactive que celle du diphényl.

Cette proposition a été vérifiée lors de la synthèse des amidines du diphényl et du diphényl-éther ([3]).

(*) Séance du 22 février 1965.

(1) P. ZUMMAN, *Contributi teorici e sperimentali di polarografia*, 5, 1960, p. 229.

(2) H. H. JAFFE, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 191.

(3) R. DUFOURNET, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, juillet 1963.

(4) SEGANTIN, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, juillet 1963.

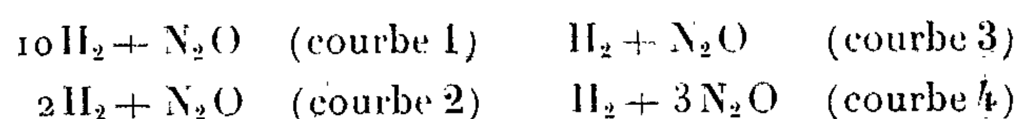
(*Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences*
1, *rue François Raoult, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Explosion des mélanges gazeux d'hydrogène et d'oxyde azoteux.* Note (*) de MM. **Michel Destriau** et **Jean-Claude Navailles**, présentée par M. Paul Pascal.

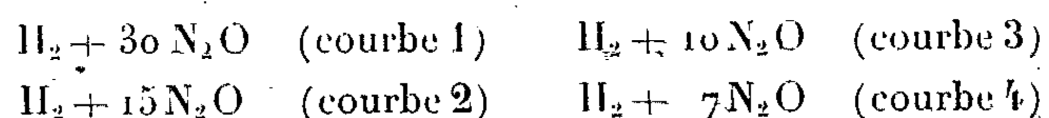
La mesure pour différentes concentrations et différentes températures de la pression, dite pression limite, au-dessus de laquelle une explosion se produit dans les mélanges gazeux H_2-N_2O révèle un « coefficient négatif de température », autrement dit une région où, la vitesse de réaction diminuant, la pression limite se relève quand la température croît.

Une série de mesures de la pression, dite pression limite, au-dessus de laquelle une explosion se produit dans les mélanges gazeux H_2-N_2O (¹) a mis en évidence le passage de cette pression par un minimum au voisinage de 750°C. Mais les auteurs de ces mesures signalant des phénomènes curieux, comme le fait que les domaines d'explosion diffèrent assez nettement suivant la nature des parois, vycor ou silice fondue, de la cellule contenant le milieu réagissant, nous avons repris ce travail, dans une cellule en silice fondue de 18 mm de diamètre intérieur, en suivant un mode opératoire bien défini et pour toute une gamme de concentrations : douze mélanges qui vont de la composition $10\,H_2 + N_2O$, riche en hydrogène, à $H_2 + 30\,N_2O$ pauvre en hydrogène. Nous avons même pu faire des mesures pour N_2O pur, donc pour la flamme de décomposition de N_2O.

La figure 1 donne les valeurs des pressions limites suivant la température pour les quatre mélanges :


$10\,H_2 + N_2O$ (courbe 1) $H_2 + N_2O$ (courbe 3)
$2\,H_2 + N_2O$ (courbe 2) $H_2 + 3\,N_2O$ (courbe 4)

On voit que pour ceux-ci la pression limite, p, diminue régulièrement quand la température, θ, croît sans présenter le passage par un minimum signalé précédemment (¹). La figure 2 est relative aux quatre mélanges :


$H_2 + 30\,N_2O$ (courbe 1) $H_2 + 10\,N_2O$ (courbe 3)
$H_2 + 15\,N_2O$ (courbe 2) $H_2 + 7\,N_2O$ (courbe 4)

On voit maintenant apparaître le passage par un minimum (courbes 2, 3 et 4). Le phénomène se produit aussi pour les mélanges $H_2 + 8{,}5\,N_2O$ et $H_2 + 20\,N_2O$ qui ne sont pas donnés dans la figure 2, donc en définitive dans un domaine de concentrations qui va du mélange contenant 7 moles de N_2O, peut-être moins, pour une de H_2 à celui contenant de 20 à 30 moles de N_2O pour une de H_2. On peut le voir apparaître et disparaître progressivement. La température du minimum se décale vers des températures supérieures quand la teneur en oxyde azoteux, N_2O, diminue. Après le passage par le minimum, la pression limite croît par élévation de température. En conséquence, pour un mélange présentant cette propriété, comme le mélange $H_2 + 15\,N_2O$, on voit que par élé-

vation de température en passant du point A au point B (*fig.* 2), on passe du domaine d'explosion à celui de la réaction lente.

Enfin nous avons pu mesurer les pressions limites pour N_2O pur, donc pour la flamme de décomposition de N_2O. Les valeurs trouvées se situent pratiquement sur la courbe tracée pour le mélange $H_2 + 30\ N_2O$ (courbe 1 de la figure 2).

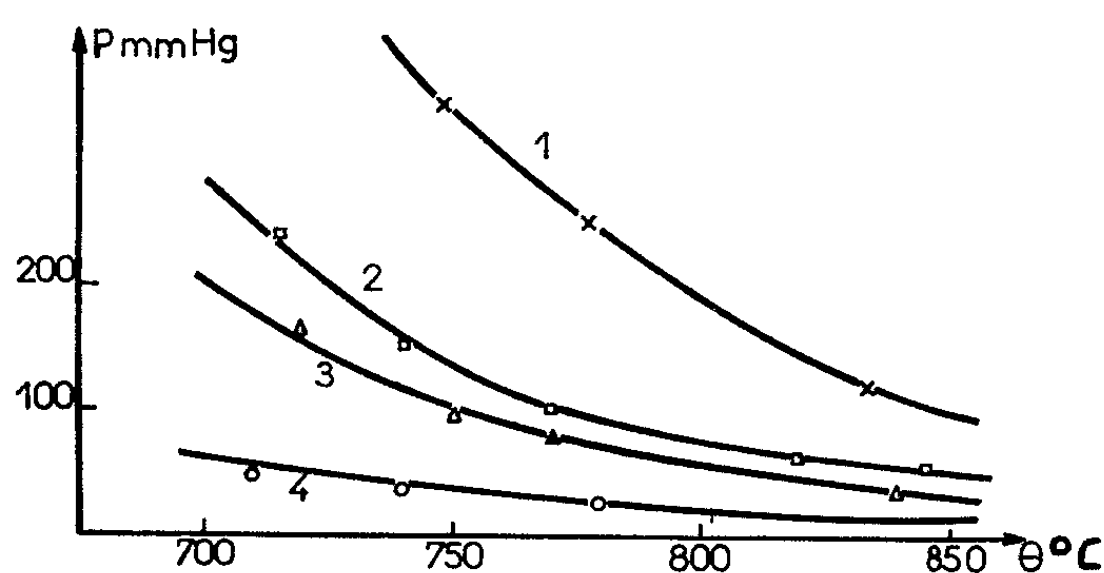


Fig. 1.

C. P. Fenimore et J. R. Kelso ([1]) attribuent le relèvement de la pression limite avec la température à l'oxygène moléculaire libéré par la dissociation de N_2O, qui précisément devient assez rapide au voisinage de la température du minimum. Pur sous 2 mm de pression ou même dilué

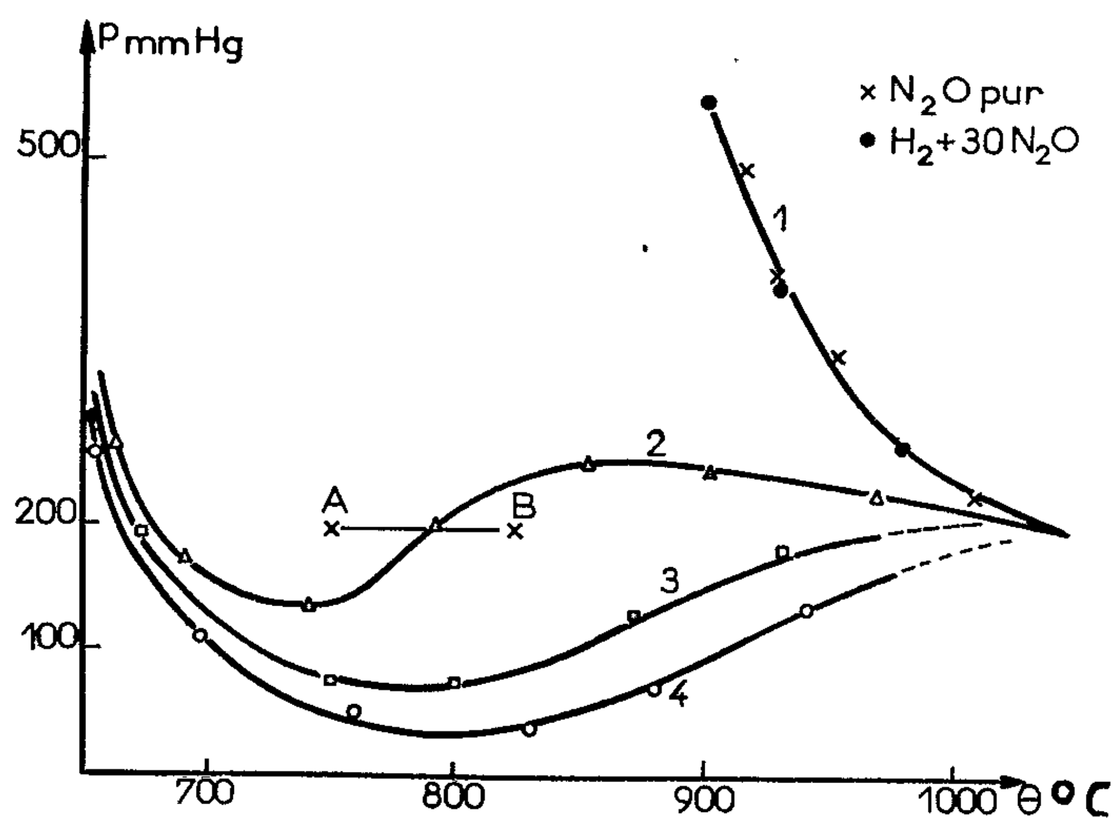


Fig. 2.

dans l'azote, l'oxygène, ajouté volontairement au mélange réagissant, relèverait toutes les pressions limites au-delà de 200 mm, les auteurs ne précisant pas davantage la valeur de ce relèvement. Nous avons repris quelques-unes de nos mesures, mais en purifiant les gaz utilisés, comme Fenimore et Kelso, par passage dans du pyrogallate, et retrouvé les

mêmes valeurs. Puis nous avons trouvé qu'une addition volontaire d'oxygène diminuait les pressions limites.

H. W. Melville [2] avait précédemment signalé que dans le domaine de réaction lente l'oxygène moléculaire jouait un rôle promoteur. Il est donc assez naturel que ce gaz ait un effet promoteur pour l'explosion et diminue les pressions limites. Pour les deux théories sur la naissance de la flamme dans un mélange gazeux, celle des chaînes ramifiées et la théorie thermique, le mécanisme chimique dans la période précédant la naissance de l'explosion est considéré comme étant le même que celui de la réaction lente; donc tout ce qui peut avoir un effet promoteur sur le second doit aussi promouvoir le premier.

Nous pensons pouvoir vérifier que dans la région où la pression limite monte quand la température croît la vitesse de réaction diminue.

Nous avons comparé les valeurs que nous avons trouvées pour les pressions limites pour la flamme de décomposition de N_2O aux trois indiquées par Zeldovich et Yakovlev [3] pour une cellule de 25 mm de diamètre intérieur, donc supérieur à celui, 18 mm, de notre propre cellule. Pour ces deux séries de mesures, nous avons pu vérifier que pour passer des valeurs de la première, celle de Zeldovich et Yakovlev, à la seconde, la nôtre, il suffisait de considérer que le produit, pour une température donnée, de la pression limite par le diamètre de la cellule avait la même valeur dans les deux séries. Un travail plus récent [4] a de nouveau mis en évidence la flamme de décomposition de N_2O. Ce travail ne précise pas beaucoup la pression limite, qui serait voisine de 760 mm à 900°C dans une cellule dont les auteurs ne précisent pas le diamètre, mais il souligne la différence nette entre la lueur vive se produisant au moment de la flamme et l'émission lumineuse faible et de relativement longue durée de la chimiluminescence dans le domaine de réaction lente. Dans notre cas, au-dessus de la pression limite, la lueur est à la fois intense et brève. Nous nous proposons de préciser encore ce point.

Dans le présent travail, nous avons donc retrouvé le phénomène de relèvement des pressions limites signalé par Fenimore et Kelso, mais en le situant dans un domaine de concentrations bien défini. Nous avons également pu montrer comment on passait progressivement du domaine d'explosions des mélanges H_2-N_2O à celui de la flamme de décomposition de N_2O.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) C. P. Fenimore et J. R. Kelso, *J. Amer. chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3706.
(2) H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc.*, A, 146, 1934, p. 737 et 760.
(3) Y. B. Zeldovich et B. I. Yakovlev, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 19, 1938, p. 699.
(4) F. Kaufman, N. J. Gerri et R. E. Bowman, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 106.

(*Laboratoire de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du fluorostannate acide de potassium* K_2SnF_6, KHF_2. Note (*) de MM. **Raymond Weiss**, **Bernard Chevrier** et **Jean Fischer**, transmise par M. Jean Wyart.

Le fluorostannate acide de potassium K_2SnF_6, KHF_2 cristallise dans le système monoclinique avec le groupe de symétrie C 2/*c*. La maille contient quatre motifs K_2SnF_6, KHF_2. La structure cristalline a été déterminée par la méthode de l'atome lourd; elle correspond à un assemblage tridimensionnel d'anions complexes $[SnF_6]^{2-}$, $[HF_2]^-$ et de cations potassium K^+.

Le fluorostannate acide de potassium K_2SnF_6, KHF_2 a été préparé selon une méthode indiquée par Marignac [1] : dissolution de fluorure stannique dans une solution acide de fluorure de potassium et recristallisation.

Les cristaux appartiennent au système monoclinique et se présentent généralement sous forme de prismes allongés suivant l'axe [001].

Les paramètres cristallins déterminés par indexation d'un diagramme de Debye-Scherrer ont pour valeurs :

$$a = 8,763 \pm 0,008 \text{ Å}, \qquad c = 6,828 \pm 0,006 \text{ Å},$$
$$b = 14,07 \pm 0,01 \text{ Å}, \qquad \beta = 93°05' \pm 10',$$
$$(\lambda \text{Cu K}_\alpha = 1,5418 \text{ Å}).$$

L'étude du réseau réciproque a mis en évidence les extinctions systématiques des réflexions *hkl* telles que $h + k = 2n + 1$ et *hol* telles que $l = 2n + 1$; les groupes de symétrie du système monoclinique compatibles avec ces extinctions sont C 2/*c* et C*c* [2].

La densité mesurée à 25°C par flottaison dans l'iodure de méthyle et l'iodure de méthylène est de 3,02; la maille monoclinique contient quatre motifs K_2SnF_6, KHF_2 (densité calculée : 3,07).

Les intensités diffractées par un cristal allongé suivant l'axe [001] ont été enregistrées à l'aide d'un rétigraphe Rimsky-Nonius muni d'un dispositif intégrateur; ces intensités ont été mesurées par microdensitométrie.

L'absorption a été corrigée de façon approximative en assimilant le cristal utilisé à un cylindre de rayon moyen égal à 8/100 de millimètre.

Les projections de la fonction de Patterson suivant les axes [001] et [100] ont permis la localisation des atomes d'étain et de potassium; les positions des atomes de fluor ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd.

Les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes obtenues après affinement par des sections et sections différences de la densité électronique sont données dans le tableau I. Le facteur résiduel $R = \Sigma \left| |F_o| - |F_c| \right| / \Sigma |F_o|$ calculé avec ces valeurs a été trouvé égal à 0,147 si l'on ne tient compte que des intensités mesurables

(214 réflexions *hkl* indépendantes) et égal à 0,217 avec l'ensemble des réflexions *hkl* situées à l'intérieur de la sphère limite du réseau réciproque :

$$(\sin\theta_{max} = 0,95)\ (\lambda \text{Cu} K_{\alpha} = 1,5418 \text{ Å}).$$

TABLEAU I.

Valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs de température isotropes.

Atomes.	Position.	x.	y.	z.	B (Å)².
Sn	4 (*e*)	0	0,176	1/4	0,5
K_1	4 (*e*)	0	0,344	3/4	1,9
K_2	8 (*f*)	0,221	0,099	0,780	2,7
F_1	8 (*f*)	0,218	0,180	0,194	4,0
F_2	8 (*f*)	0,378	0,016	0,478	4,0
F_3	4 (*e*)	0	0,036	1/4	4,3
F_4	4 (*e*)	0	0,322	1/4	3,8
F_5	8 (*f*)	0,043	0,177	0,549	4,1
H	4 (*b*)	0	1/2	0	–

La structure cristalline du fluorostannate acide de potassium K_2SnF_6, KHF_2 est très voisine de celle de l'oxofluoroniobate acide de potassium K_2NbOF_5, KHF_2 (3). Elle correspond à un assemblage d'ions potassium K^+, d'anions complexes $[SnF_6]^{2-}$ pseudo-octaédriques et d'anions $[FHF]^-$.

La position du proton H^+ n'a pas été déterminée de façon directe. Si l'on admet une structure linéaire, symétrique et ordonnée pour les quatre ions $[FHF]^-$, les protons occupent les positions 4 (*b*) du groupe de symétrie C 2/*c*; leur contribution aux facteurs de structure calculés provoque un abaissement du facteur résiduel de 0,5 %. La distance fluor-fluor dans les quatre ions $[FHF]^-$ a été trouvée égale à 2,19 Å. Cette valeur est très proche de celle de 2,26 Å déterminée par diffraction des neutrons dans le fluorure acide de potassium KHF_2 (4).

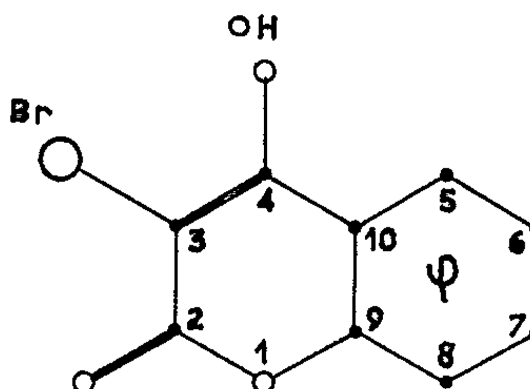
(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) M. C. MARIGNAC, *Ann. Mines*, 5, 1859, p. 233.
(2) *Tables internationales de Cristallographie*, I.
(3) J. L. HOARD et W. J. MARTIN, *Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 13.
(4) S. W. PETERSON et H. A. LÉVY, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 704.

(*Laboratoire de Chimie structurale, Institut de Chimie, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure d'une « antivitamine » K, la bromo-3 hydroxy-4 coumarine monohydratée.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude cristallographique de la bromo-3 hydroxy-4 coumarine $C_{10}H_5O_3Br, H_2O$ entre dans le cadre de nos recherches sur les composés à propriétés vitaminiques ou antivitaminiques K; nous décrivons ici la structure de ce dérivé de la coumarine qui présente une notable activité anticoagulante.



Les paramètres mesurés à la chambre de Bragg sont les suivants :

$$a = 7,11 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 13,73 \pm 0,03 \text{ Å}, \quad c = 10,14 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 92°30', \quad V = 987 \text{ Å}^3.$$

Densité calculée : 1,74.

Nombre de molécules par maille : 4.

Groupe de symétrie : $P2_{1/n}$.

Toutes les mesures d'intensités diffractées ont été effectuées visuellement sur rétigrammes de De Jong.

Les projections (100) et (001) de la structure sont représentées sur les figures 1 et 2. Au stade actuel d'affinement les coordonnées atomiques sont les suivantes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
O_1	0,195	−0,050	0,370
C_2	0,195	0,030	0,300
C_3	0,260	0,120	0,355
C_4	0,305	0,125	0,490
C_5	0,330	0,040	0,710
C_6	0,310	−0,045	0,775
C_7	0,250	−0,130	0,710
C_8	0,215	−0,135	0,575
C_9	0,235	−0,045	0,510
C_{10}	0,290	0,040	0,570
O_2	0,165	0,020	0,175
O_4 (H)	0,365	0,205	0,550
$O(H_2)$	0,015	0,140	−0,040
Br	0,265	0,230	0,245

Le facteur de reliabilité est R = 0,15 pour les 720 réflexions observées. Le coefficient moyen d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes est B = 3,1 Å².

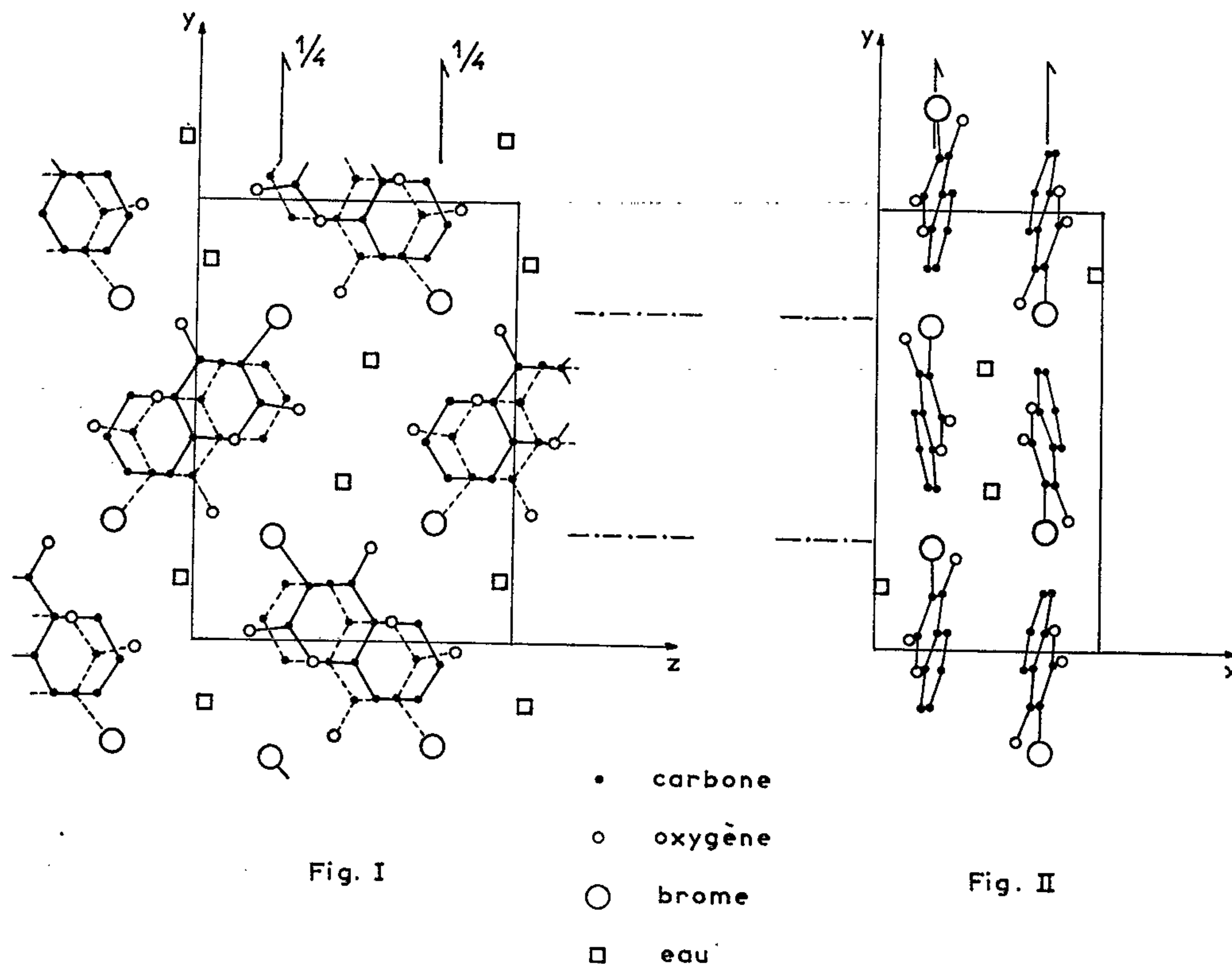


Fig. I

Fig. II

Nous poursuivons le travail d'affinement en traitant de l'agitation thermique isotrope indépendante pour chacun des atomes et de l'agitation thermique anisotrope pour les atomes situés hors des cycles.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(*Laboratoire de Cristallographie,*
351, *Cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux hydroxydes mixtes* $M^{II}Sn^{IV}(OH)_6$ *et les composés isotypes* $AB(OH)_6$. Note (*) de Mme **Irène Morgenstern-Badarau**, MM. **Yves Billiet**, **Paul Poix** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cristallographique d'une série de composés nouveaux $M^{II}Sn^{VI}(OH)_6$ montre que tous ces hydroxydes mixtes sont des surstructures du type ReO_3. Ils font partie d'une série de composés isotypes $AB(OH)_6$.

Nous avons montré [(1), (2)] que la préparation dans certaines conditions d'hydroxydes mixtes d'étain IV et de cadmium conduisait au composé $CdSn(OH)_6$ de structure cubique, de groupe d'espace $P\,n\,3\,m$ ou $P\,n\,3$.

Par une préparation analogue, nous avons obtenu une série de huit autres hydroxystannates de formule $M^{II}Sn^{IV}(OH)_6$, où M représente Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Ces composés présentent aux rayons X un diagramme parfaitement défini, révélant la présence d'une seule phase, correspondant à un même système cubique simple, à l'exception du composé cuivrique $CuSn(OH)_6$ qui montre une maille cubique déformée (quadratique). La maille cristalline contient quatre molécules $M^{II}Sn^{IV}(OH)_6$: les composés cubiques appartiennent comme $CdSn(OH)_6$ au groupe d'espace $P\,n\,3\,m$ ou $P\,n\,3$, le dérivé $CuSn(OH)_6$ relève du groupe $P\,4_2/n\,n\,m$. Le tableau I donne les valeurs des paramètres cristallins des différents hydroxydes :

TABLEAU I.

$M^{II}Sn^{IV}(OH)_6$.	Symétrie cristalline.	$R_{M^{2+}}$ (Å).	Paramètres (Å).
$NiSn(OH)_6$	C	0,78	7,715 ± 0,002
$CoSn(OH)_6$	C	0,82	7,749 »
$CuSn(OH)_6$ (*)	Q	0,83	$a = 7,586$, $c = 8,103$
$FeSn(OH)_6$	C	0,83	7,757 ± 0,002
$ZnSn(OH)_6$	C	0,83	7,765 »
$MgSn(OH)_6$	C	0,78	7,780 »
$MnSn(OH)_6$	C	0,92	7,892 »
$CdSn(OH)_6$	C	0,99	7,995 »
$CaSn(OH)_6$	C	1,08	8,128 »

(*) ($a' = \sqrt[3]{a^2c} = 7,755$ Å).

Ces nouveaux hydroxystannates de métaux divalents font partie d'une série d'hydroxydes mixtes de forme générale $AB(OH)_6$, caractérisés du point de vue chimique par le fait que la somme des nombres d'oxydation des éléments A et B est de 6; les possibilités suivantes existent (tableau II).

L'étude structurale de ces composés montre que tous peuvent être considérés comme des *surstructures*, au *sens général du terme*, de la structure type ReO_3 de groupe d'espace $P\,m\,3\,m$; en effet, les groupes d'espace qui caractérisent chacun des exemples donnés $I\,m\,3$, $P\,n\,3\,m$ ou $P\,n\,3$,

Fd 3 *c* et P $4_2/n$ sont tous des sous-groupes de P *m* 3 *m*, de symétrie décroissante, d'après la « définition du degré de symétrie conservée » donnée par l'un de nous [6].

TABLEAU II.

Nombre d'oxydation de A.	Nombre d'oxydation de B.	Exemple de composé.
3	3	$InIn(OH)_6$ ou $In(OH)_3$ [3]
2	4	$CdSn(OH)_6$
1	5	$AgSb(OH)_6$ [4]
0	6	□ $Te(OH)_6$ [5]

Les composés $In(OH)_3$, $CdSn(OH)_6$, $AgSb(OH)_6$ présentent la particularité d'être isoélectroniques : leurs diagrammes de rayons X montrent les mêmes intensités des raies de structure aux déformations près du réseau; les raies de surstructure de position y sont pratiquement éteintes et seules apparaissent les raies de surstructure de déplacement.

Des faits analogues ont été signalés dans le cas de fluorures doubles $A^IB^VF_6$ [7] : ainsi le fluorure d'antimoine et de lithium est une surstructure du fluorure de vanadium VF_3.

L'apparition des surstructures de ReO_3 dans les composés $AB(OH)_6$ n'est pas liée à la seule condition que la somme des nombres d'oxydation de A et B soit de 6. Intervient certainement un facteur géométrique, le rapport r_A/r_B devant se trouver dans certaines limites.

Il existe également des hydroxydes doubles d'étain et de cations de gros rayons tels que Sr^{2+} Ba^{2+}, Hg^{2+} Pb^{2+}, qui feront l'objet d'une prochaine communication.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) Mme I. MORGENSTERN-BADARAU, MM. P. POIX et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 692.
(2) Mme I. MORGENSTERN-BADARAU, MM. P. POIX et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3036.
(3) R. FRICKE et A. SEITZ, *Z. Anorg. Chem.*, 256, 1948, p. 226-238.
(4) N. SCHREWELIUS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 238, 1938, p. 241.
(5) L. M. KIRPATRICK et L. PAULING, *Z. Kristall.*, 63, 1926, p. 502.
(6) Y. BILLIET, *Thèse* (à paraître).
(7) R. D. W. KEMMIT, D. R. RUSSELL et W. A. SHARP, *Acta Crystall.*, 1963, p. 4408.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, 2e cycle, Bâtiment 465, Orsay, S.-et-O.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude à haute température des transformations allotropiques des sesquioxydes de terbium, de dysprosium et d'holmium.* Note (*) de MM. **Marc Foëx, Jean-Pierre Traverse, et Jean-Pierre Coutures**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette étude a permis de mettre en évidence, dans le cas de Tb_2O_3, Dy_2O_3 et Ho_2O_3, l'existence à haute température de formes monocliniques et hexagonales. Les températures de transition ont été déterminées.

On sait que les sesquioxydes des terres rares peuvent cristalliser sous plusieurs formes : A hexagonale (La_2O_3 à Nd_2O_3), B monoclinique (Nd_2O_3 à Dy_2O_3) et C cubique (tous les oxydes). Les domaines de stabilité de A, B et C dépendent d'une part du numéro atomique et d'autre part de la température (1).

La transformation B-C des sesquioxydes de terres rares a fait l'objet d'un certain nombre de recherches [(1) à (5)]. Parmi celles-ci, il convient de citer l'étude de Perez y Jorba, Queyroux et Collongues (4) qui ont mis en évidence le caractère réversible de ce phénomène, et le travail de Warshaw et Roy (5) qui comporte des examens par rayons X à haute température.

Il nous a paru intéressant de procéder à une étude directe des transformations allotropiques de ces trois sesquioxydes en se servant de méthodes permettant de déceler directement à haute température les changements éventuels de phases. On a ainsi utilisé concurremment, d'une part l'analyse thermique, d'autre part les rayons X à haute température.

La méthode d'analyse thermique utilisée a déjà été décrite par l'un de nous [(6), (7)]. Elle permet de déceler les phénomènes thermiques se produisant au cours du refroidissement d'un produit centrifugé préalablement fondu au moyen d'un four solaire de 2 kW. Les figures 1 à 3 donnent les résultats ainsi obtenus avec chacun des trois oxydes considérés, les masses traitées étant de l'ordre de 50 g. On note dans chaque cas, tout d'abord un premier palier de température correspondant à la solidification de l'oxyde, puis différents paliers, points d'inflexion ou points de rebroussement susceptibles d'être provoqués par des changements de forme cristalline (*fig.* 1 à 3).

L'examen aux rayons X à haute température (spectres Debye-Scherrer), a été effectué au moyen d'une chambre Philips-Norelco, en atmosphère neutre (hélium) ou réductrice (hydrogène), équipée d'un ruban métallique servant à la fois de support au produit et de résistance chauffante. Afin d'éliminer les risques d'erreur dus à la contamination du produit par les rubans métalliques portés à haute température, on a effectué des mesures comparatives en employant, d'une part du tungstène et, d'autre part, du rhénium. L'expérience nous a en effet montré que ces

deux métaux étaient les plus propres à réaliser un tel type d'études à des températures dépassant 2 000°C.

On a déterminé les températures des produits examinés aux rayons X, au moyen d'un pyromètre monochromatique (0,65 μ) à disparition de

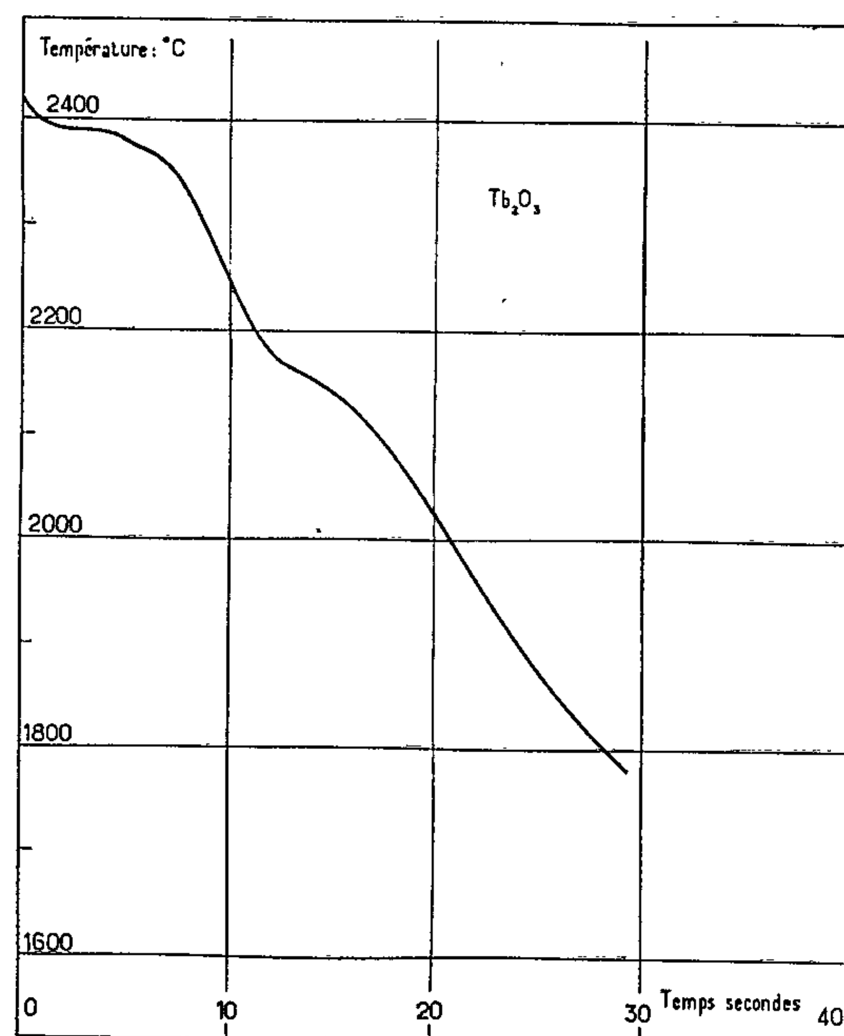


Fig. 1. — Courbe température-temps observée lors du refroidissement de sesquioxyde de terbium fondu au four solaire.

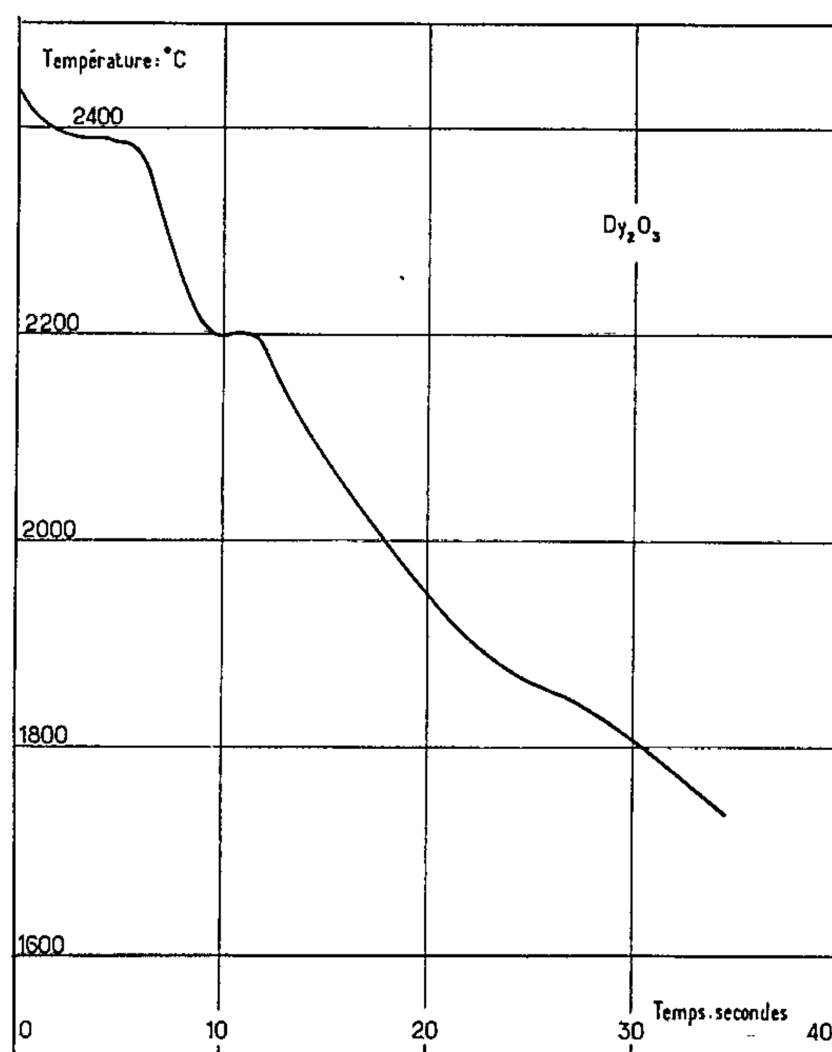


Fig. 2. — Courbe température-temps observée lors du refroidissement du sesquioxyde de dysprosium fondu au four solaire.

filament. Ces mesures de température nécessitent la connaissance des facteurs d'émission des substances étudiées. On a adopté 0,5 comme valeur moyenne, en se basant sur des mesures effectuées à la température ordinaire, après passage à haute température ou encore, en tenant compte des observations récentes concernant les propriétés optiques des oxydes réfractaires à haute température ([8]). D'autres méthodes permettant d'effectuer les déterminations de facteurs d'émission au moment même de l'établissement des spectres X à haute température, sont en cours de mise au point.

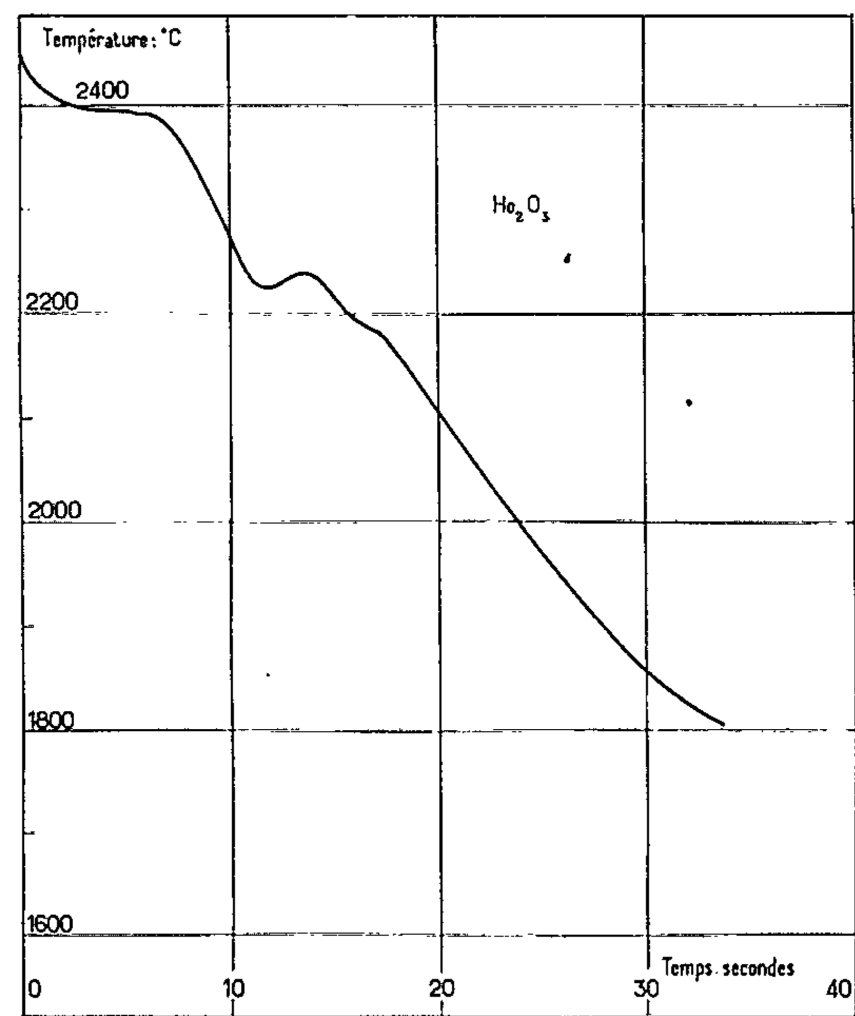


Fig. 3. — Courbe température-temps
observée lors du refroidissement du sesquioxyde d'holmium fondu au four solaire.

L'analyse aux rayons X nous a tout d'abord permis de mettre en évidence la transformation C⇌B avec les oxydes étudiés. On opère par paliers de température successifs au cours du chauffage ou du refroidissement. Le tableau I donne les valeurs des températures de transition

TABLEAU I.

Température de transition C ⇌ B *de* Tb_2O_3, Dy_2O_3 *et* Ho_2O_3.

	Rayons X.				
	Support W.		Support Re.		Analyse thermique
	Temp. ascendante (°C).	Temp. descendante (°C).	Temp. ascendante (°C).	Temp. descendante (°C).	(Temp. descendante) (°C).
Tb_2O_3	1550	1450	1500	–	–
Dy_2O_3	1950	1900	1900	1850	1860
Ho_2O_3	2200	–	–	–	2190

observées par cette méthode et par analyse thermique. Ce dernier procédé n'a pas permis de mettre en évidence la transformation C-B de Tb_2O_3, par suite de la trop grande lenteur de ce phénomène à la température considérée, relativement basse.

Les températures de transition C-B sont plus basses que celles indiquées par les auteurs précédents : 1775° pour Tb_2O_3 (5), 2150°C (5) ou 2400°C (4) pour Dy_2O_3. La transformation de Ho_2O_3 ne semble pas avoir été mise en évidence antérieurement.

Les rayons X font également apparaître, dans les trois cas étudiés, la formation vers 2200°C, d'une forme cristalline nouvelle, de structure hexagonale, analogue à la forme hexagonale A bien connue pour les premiers oxydes de la série des terres rares.

On a ainsi trouvé pour Tb_2O_3 et Dy_2O_3 (2200°C)

$$Tb_2O_3: \quad a = 3{,}84\ \text{Å}, \qquad c = 6{,}13\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}59_7;$$

$$Dy_2O_3: \quad a = 3{,}82\ \text{Å}, \qquad c = 6{,}11_5\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}60_1.$$

La température de transition observée est sensiblement la même que celle décelée par analyse thermique : 2160°C (Tb_2O_3) (*fig.* 1), 2200°C (Dy_2O_3) (*fig.* 2) et 2240°C (Ho_2O_3) (*fig.* 3). Dans ce dernier cas, la variété de haute température n'a pu encore être observée à l'état pur par analyse aux rayons X.

Les températures de transition trouvées avec les deux méthodes d'examen des produits à haute température, sont en assez bon accord. Ceci est satisfaisant si l'on considère en particulier, d'une part, les retards possibles des transformations observées au cours de refroidissements rapides des oxydes étudiés et, d'autre part, une certaine incertitude en ce qui concerne les facteurs d'émission de ces substances.

Les résultats précédents font apparaître la nécessité de procéder aux études de changements de formes allotropiques des terres rares par des méthodes d'observation directes à haute température. En effet, un grand nombre de transformations examinées sont si rapides qu'il n'est pas possible de les obtenir à la température ambiante, même en utilisant des procédés de trempe extrêmement énergiques.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) V. M. Goldschmidt, F. Ulrich et T. Barth, *Skrifter Norske Videnskaps-akad*, Oslo I Mat. Naturv. Kl., n° 5, 1925, p. 5.
(2) M. W. Shafer et R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 563.
(3) R. S. Roth et S. J. Schneider, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A, Phys. Chem., 64 A, 1960, p. 309.
(4) M. Perez y Jorba, F. Queyroux et R. Collongues, *Bull. Soc. Fr. Minér. et Crist.*, 84, 1961, p. 401.
(5) I. Warshaw et R. Roy, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2048.
(6) M. Foëx, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 137.
(7) M. Foëx, *J. Solar Energy*, 1965 (en cours de publication).
(8) L. Eisner, D. W. Fisher et R. F. Lefwich, *Thermal Imaging Techniques*, Plenum Press, New-York, 1964, p. 113.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S., Montlouis, Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Établissement, par analyse thermique et aux rayons X, du diagramme des phases du système* KF-K_2NbF_7. Note (*) de MM. **Ahmed Mukhtar** et **René Winand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude comparée de l'électrocristallisation du tantale et du niobium à partir d'électrolytes fondus constitués uniquement de fluorures, avec ou sans addition des oxydes correspondants, nécessite la connaissance des diagrammes des phases des fluorures simples ou complexes correspondants. Dans le cas du tantale, le diagramme des phases du système fluorure de potassium-fluotantalate de potassium est connu [(1), (2)]. Par contre, le diagramme des phases du système fluorure de potassium-fluoniobate de potassium ne semble pas avoir été tracé. L'établissement de ce diagramme fait l'objet de la présente Note.

La technique expérimentale d'analyse thermique différentielle utilisée est analogue à celle qui a déjà été décrite par l'un de nous [(3), (4)]. Il faut toutefois faire remarquer que l'extrémité de la canne pyrométrique en alumine, qui plonge dans le mélange de sels fondus, est ici protégée par un tube en platine rhodié, fermé à une extrémité. Le tube protecteur est fixé à la canne en alumine par un peu de ciment d'alumine. Il est absolument indispensable de faire usage de platine rhodié à 10 % de rhodium; un tube en nickel ou en inconel est attaqué par le bain de fluorures fondus.

D'autre part, le dispositif d'enregistrement de la différence de température entre les deux thermocouples est un Visicorder Honeywell.

On a utilisé du fluorure de potassium Merck, fondu sous vide et conservé dans un dessicateur, et du fluoniobate de potassium commercial de Starck Gosslar, également fondu sous vide et conservé dans un dessicateur.

La figure 1 représente le diagramme des phases obtenu. On constate la formation d'un composé défini, de formule KF.K_2NbF_7, dont le point de fusion est de 760°C. De part et d'autre de ce composé défini on trouve deux eutectiques, dont l'un correspond à un mélange à 23 mole % de fluoniobate de potassium, qui fond à 723°C, et l'autre, à un mélange à 80 mole % de fluoniobate de potassium, et qui fond à 706°C.

La température de fusion mesurée du fluoniobate de potassium pur est de 733°C.

On remarquera que le diagramme obtenu est fort semblable à celui trouvé ailleurs [(1), (2)] pour le système fluorure de potassium-fluotantalate de potassium.

D'autre part, la diffraction des rayons X donne les raies caractéristiques suivantes :

— pour le composé défini $KF.K_2NbF_7$:

d (Å).....	3,241	2,060	3,280	5,180	3,437	3,076	1,813	4,168	3,373
$\frac{I}{I_0}$.........	100	75	69	64	47	45	45	45	44
d (Å).....	3,559	4,571	3,162	1,710	2,142	2,568	2,270	1,912	1,738
$\frac{I}{I_0}$.........	37	36	32	31	30	26	26	25	22
d (Å).....	4,979	3,490	3,783	2,230	1,992	3,631	2,466	4,480	2,728
$\frac{I}{I_0}$.........	20	20	19	17	16	15	15	13	8

— pour le fluoniobate de potassium :

d (Å).....	5,007	3,460	5,120	4,287	3,783	4,818	3,336	1,882	2,838	3,370
$\frac{I}{I_0}$.........	100	100	83	54	45	33	27	26	24	22
d (Å).....	3,184	2,034	5,467	5,335	2,159	2,101	2,883	2,056	4,548	2,134
$\frac{I}{I_0}$.........	22	22	19	19	18	18	15	15	13	12
d (Å).....	1,574	4,048	2,284	1,654	2,209	1,939	2,499	1,378		
$\frac{I}{I_0}$.........	11	10	9	9	8	8	7	7		

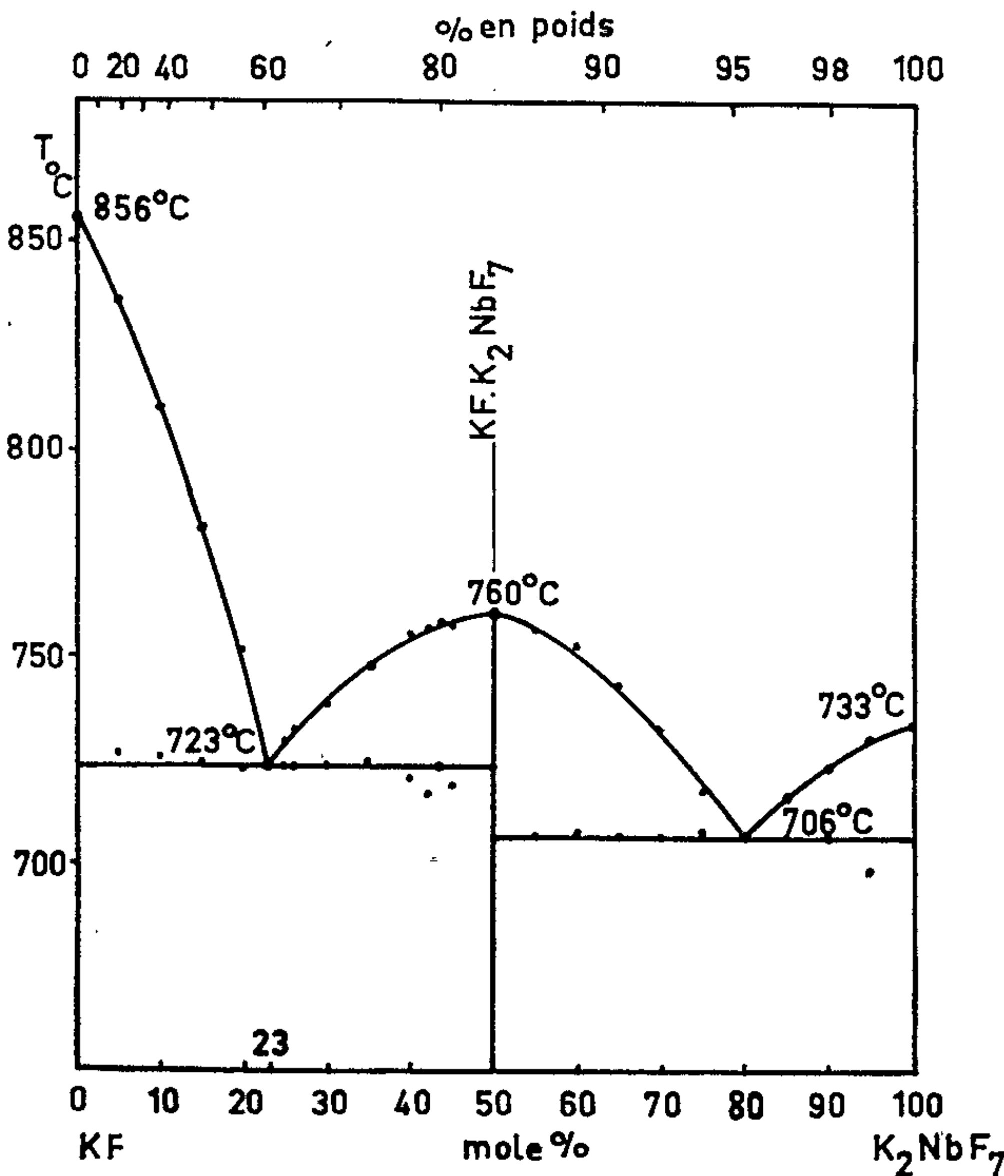


Diagramme des phases du système $KF-K_2NbF_7$

Au voisinage du composé défini, les premières mesures ont fait apparaître un manque de reproductibilité qui nous a fort étonné, vu la sensibilité élevée de l'appareillage et les soins apportés à la réalisation des expériences. Après une étude détaillée faite en maintenant les échantillons fondus pendant des temps différents, avant le refroidissement, il est apparu que ces écarts pouvaient être interprétés comme provenant d'une réaction incomplète entre les constituants du mélange.

Le Fonds National de la Recherche Scientifique nous a aidé matériellement, tant en appareillage qu'en personnel technique.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) TOSHIAKI IUCHI et KENSI ONO, *Science Reports of the Research Institutes*, Tohoku University, Serie A-13, 1961, p. 456-465.

(2) PING-HSIM TS'UI, N. P. LUZHNAYA et V. I. KONSTANTINOV, *Zh. Neorgan. Khim*, 8, 1963, p. 389-395.

(3) R. WINAND, *Thèse*, Université Libre de Bruxelles, juin 1960.

(4) R. WINAND, *Industrie Chimique Belge* (*Compte rendu du* 31e *Congrès International de Chimie Industrielle*, Liège, septembre 1958, 1, p. 744).

(*Université Libre de Bruxelles,*
Faculté des Sciences Appliquées,
Laboratoire de Métallurgie et Électrochimie,
50, *avenue F.-D.-Roosevelt, Bruxelles* 5, *Belgique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention de bronzes molybdène-lanthane cubiques à faces centrées de formules approchées* $La_3Mo_2O_{10}$, $La_3Mo_2O_9$ *et d'un molybdite de lanthane* $La_2Mo_2O_7$ *cubique à faces centrées.* Note (*) de M. **Philippe-Henri Hubert**, présentée par M. Georges Champetier.

1. *Techniques opératoires.* — Dans une Note précédente (¹) nous avions étudié les réactions de l'oxyde MoO_2 sur Li_2O, Y_2O_3, La_2O_3. Nous avons depuis examiné les bronzes de molybdène-lanthane de trois façons différentes qui nous ont donné des résultats sensiblement analogues :

a. On peut d'abord chauffer les mélanges $MoO_2 + La_2O_3$ à 1 250°C sous un vide primaire (10^{-2} mm de mercure); la légère oxydation due à ce vide imparfait suffit pour oxyder au cours du temps les molybdites en raison des petites quantités de mélange employées dans le cas des lanthanides. Il est facile de s'arrêter à divers degrés d'oxydation du molybdène en réglant la durée de la réaction. On peut aussi travailler sous haut vide (pompe à diffusion de mercure munie d'un piège à azote liquide, tube de porcelaine soudé à ses deux extrémités à deux rodages en verre pyrex) sur des quantités de mélange encore plus faibles. Ici l'oxydation est encore plus lente. La prise de poids du bronze par réoxydation à l'air au rouge nous donne le degré d'oxydation du molybdène.

b. Ces mêmes réactions peuvent être faites sous argon et comme nous l'avions déjà signalé, il est alors difficile d'enlever les dernières traces d'oxygène ce qui empêche de s'arrêter à un stade déterminé.

c. On peut aussi réduire les molybdates par l'hydrogène pur à des températures assez basses (500 à 750°C) et obtenir les divers degrés d'oxydation du molybdène. Le temps de la réduction d'un demi-gramme de molybdate est suivant les cas, de 10 à 15 mn environ. La perte de poids de la nacelle fournit approximativement le degré d'oxydation du molybdène. Ce sont finalement les méthodes *a* et *c* qui nous paraissent les meilleures.

2. *Étude des bronzes au molybdène.* — *a.* Nous avons obtenu le premier bronze de Mo-La sous argon à 1 250°C en partant du mélange 1,25 MoO_2, 1 La_2O_3. D'après la réoxydation à l'air le degré d'oxydation du molybdène était égal à 5,4. Le cliché de diffraction X nous montrait une phase cubique à faces centrées du type CaF_2 et ayant les mêmes distances réticulaires que celles du molybdate Bi_4MoO_9 (fiche ASTM 12-149). Les intensités des raies étaient de même totalement identiques. Cette phase cubique est légèrement souillée de quelques raies excessivement faibles qui ne sont pas attribuables, d'après nous, à du molybdène métallique. Cette phase cubique dont la pureté est certainement supérieure à 90 % a pour formule $La_3Mo_2O_{10}$. Sous vide primaire ou secondaire nous avons obtenu

d'autres bronzes correspondants à des degrés 4,7 et 4,4 tous identiques à Bi_4MoO_9 de formule approximative $La_3Mo_2O_9$.

b. Nous avons réduit par l'hydrogène le molybdate 4/3 MoO_3, La_2O_3. Ce dernier était préparé par réaction directe de MoO_3 sur La_2O_3 à l'air au rouge sombre (600 à 700°C). Il n'y avait dans ce cas aucune volatilisation de MoO_3 et ensuite nous pouvions le chauffer à des températures bien supérieures. Le cliché de diffraction X nous montrait une phase non cubique, probablement quadratique. Ce molybdate réduit à 520°C pendant 5 à 10 mn devenait noir intense et contenait du molybdène au degré 5,8. Son cliché de rayons X était alors celui d'une phase cubique à faces centrées presque pure.

Le même molybdate réduit à plus haute température (650°C) pendant 15 mn conduisait par contre à un produit contenant du Mo au degré 4,8 et dont les raies de diffraction X sont rassemblées dans le tableau I

TABLEAU I.

Distances réticulaires des bronzes quadratiques $La_3Mo_2O_9$.

d (Å).	Intensité.	$h.\ k.\ l.$	d (Å).	Intensité.	$h.\ k.\ l.$		d (Å).	Intensité.
3,27...	TF	1 1 1	1,74,....	F	3 1 1		1,214.....	tf
2,91...	mf	2 0 0	1,705...	f	1 0 3		1,169.....	mf
2,69...	f	0 0 2	1,636...	m	2 2 2		1,115.....	f
2,54...	tf	2 0 1	1,458...	f	4 0 0		1,085.....	f large
2,06...	m	2 2 0	1,330...	f	3 3 1		0,981.....	f
1,97...	F	2 0 2	1,301...	tf	4 2 0		0,961.....	f
			1,281...	mf	3 1 3	(402)	0,870.....	mf large
			1,262...	ttf	4 2 1		0,811.....	mf large

Cette phase, probablement quadratique ($c/a = 0,925$) chauffée ensuite sous haut vide devient à partir de 950-1000°C, cubique à faces centrées. Si, par contre, on réduit le molybdate à une température intermédiaire (550°C) pendant 10 mn, on obtient un molybdène au degré 5,5 dont le cliché présente les raies des deux phases précédentes avec prédominance de la phase cubique. Ce mélange de phases chauffé à 1200°C sous vide secondaire devient cubique à faces centrées.

La phase cubique (obtenue par chauffage à 1200°C) est particulièrement difficile à réduire. Pour avoir un degré de molybdène égal à 4,1, il faut réduire à 920°C et même plus, alors qu'en partant du molybdate il ne faut jamais dépasser 750°C. Les bronzes obtenus par réduction, puis chauffage à 1200°C sous haut vide donnaient lieu aux clichés les plus nets.

L'ensemble de nos expériences nous conduit finalement à la conclusion suivante : Le domaine d'homogénéité des bronzes molybdène-lanthane correspond à l'intervalle 4,3 à 5,8 des degrés d'oxydation du molybdène. La structure CaF_2 caractérise toutes ces phases à lacunes d'oxygène.

3. *Quelques précisions sur le système* (La_2O_3, MoO_2). — *a*. Dans ce système contenant du molybdène au degré 4, nous avons obtenu sous

haut vide à 1250°C pour des mélanges de 2 à 2,25 MoO_2 + 1 La_2O_3 un molybdite $La_2Mo_2O_7$ cubique à faces centrées identique à Bi_4MoO_9 ou aux bronzes précédemment décrits, mais souillé par une autre phase (les clichés de diffraction X sont moins nets). Cette phase $La_2Mo_2O_7$ (de même que La_4MoO_8) persiste lorsqu'on oxyde légèrement le molybdène et nous constatons par exemple qu'au degré 4, 3 le cliché demeure encore très semblable à celui du molydite normal.

Pour les mélanges intermédiaires, en particulier pour la composition 1,25 MoO_2 + 1 La_2O_3 sous haut vide, on obtient un cliché (tableau II) qui ressemble à celui de La_4MoO_8 déjà signalé ([1]). La moindre oxydation de ce mélange (Mo 4,1) donne un cliché nouveau (tableau III) que nous avons d'ailleurs pu obtenir par la réduction difficile à 920°C d'un bronze cubique déjà signalé dans le paragraphe 2 *b*).

Tableau II.

Distances réticulaires des raies principales.

3,33	m	2,04	(*)
3,15	F	1,938	m
5 raies très fines jusqu'à 2,71		1,757	f
		1,675	f
2,400	tf	1,651	f
2,225	tf	...	...

(*) Raies fines et multiples.

Tableau III.

Distances réticulaires des raies principales.

3,36	F	2,24	f
3,18	m	2,05	(*)
3,05	m	1,813	f
2,94	f	1,764	mf
2,83	mF	...	...
2,74	f		

(*) Groupes de raies faibles.

Le mélange (1,5 MoO_2-1 La_2O_3) donne des clichés ayant les raies de $La_2Mo_2O_7$ et les trois raies principales du molybdite du tableau II ou du tableau III.

Pour le mélange (1,75 MoO_2-1 La_2O_3) la phase $La_2Mo_2O_7$ se précise. De toute façon les clichés sont difficiles à interpréter à cause d'un très grand nombre de raies faibles.

Il nous a semblé qu'au-delà de (2,25 MoO_2, La_2O_3) il y avait un excès de MoO_2 à peine visible aux rayons X jusqu'à des proportions (3 MoO_2, La_2O_3). Les clichés sont identiques, toutefois les raies qui souillaient $La_2Mo_2O_7$ ressortent beaucoup plus.

b. Nous avons réduit le molybdate 2 MoO_3, La_2O_3 par l'hydrogène à 700°C (Mo 4,3) et à 750°C (Mo 4,0). Les rayons X nous montrent dans

les deux cas une phase presque amorphe très mal cristallisée, qui par chauffage à 1200°C sous haut vide conduit au cliché de $La_2Mo_2O_7$.

En général, dans le système $2\,MoO_3$, La_2O_3 réduit par l'hydrogène les phases obtenues fournissent de moins bons clichés que ceux qui résultent de la réaction de $2\,MoO_2$ sur La_2O_3 sous vide secondaire. Sous haut vide il est indispensable de travailler sur plus d'un demi-gramme de matière pour éviter une oxydation même légère.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) PH. HUBERT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2238.

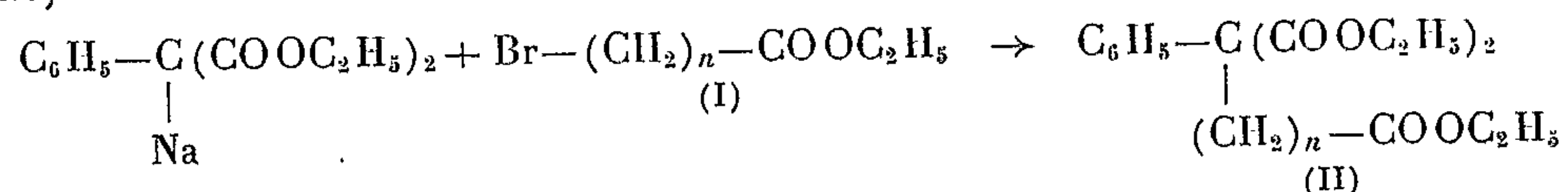
(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les acides α-phénylazélaïque et α-phénylsébacique.* Note (*) de MM. **François Salmon-Legagneur** et **Jean-Michel Lesné**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation des bromo-7 heptanoate et bromo-8 octanoate d'éthyle sur le phénylmalonate d'éthyle sodé, par l'éthylate de sodium sec dans le diméthylformamide, conduit aux triesters correspondants. La saponification alcaline de ces composés permet d'obtenir directement les diacides dont quelques dérivés ont été préparés.

Dans une Note précédente [1], l'un de nous, en collaboration avec A. Brault, avait proposé une nouvelle méthode de préparation de l'acide phénylsuccinique. Nous pensions étendre cette méthode aux termes supérieurs et principalement à l'obtention des acides α-phénylazélaïque et α-phénylsébacique, non encore signalés. Malheureusement la méthode préconisée, appliquée pour ces termes, conduit principalement à des dérivés O-substitués.

Nous avons alors eu recours à la méthode de F. H. Case [2] utilisée pour la préparation des acides α-phényladipique et α-phénylbrassylique. Dans ce but, les bromo-7 heptanoate [(I), avec $n = 6$] et bromo-8 octanoate d'éthyle [(I), avec $n = 7$] ont été condensés sur le phénylmalonate d'éthyle sodé, suivant la réaction :



$$C_6H_5-\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{C}}(COOC_2H_5)_2 + \underset{(I)}{Br-(CH_2)_n-COOC_2H_5} \rightarrow \underset{(II)}{C_6H_5-\underset{\displaystyle (CH_2)_n-COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}(COOC_2H_5)_2}$$

Case utilisait, comme agent sodant du phénylmalonate, le sodium en dispersion dans le toluène et obtenait des rendements de l'ordre de 40 % pour l'acide α-phényladipique et 20 % pour l'acide α-phénylbrassylique.

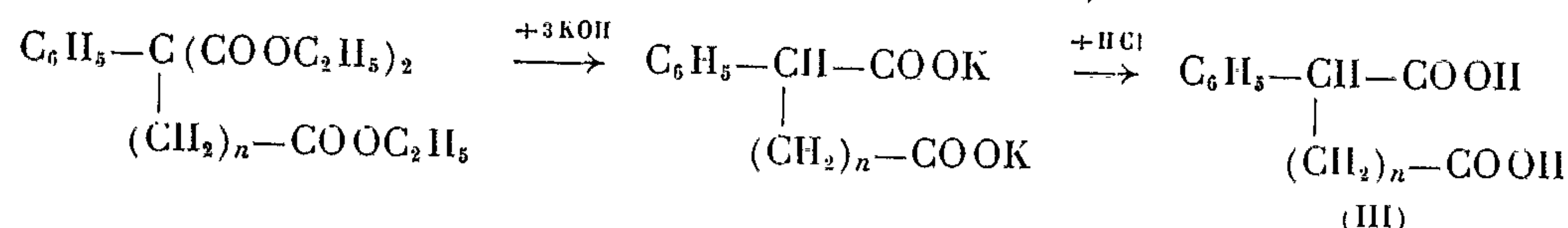
Après essais de divers couples d'agent sodant et solvant, tels que : alcoolate de sodium et alcool, en présence ou non de diméthylformamide (D. M. F.), amidure de sodium et éther, puis D. M. F., nous avons fixé notre choix sur le système : alcoolate de sodium sec mis en suspension dans le D. M. F., qui conduit aux meilleurs rendements [environ 70 % de triesters (II) après 8 h de réaction à 80-90°C], ce qui constitue une notable amélioration par rapport aux résultats obtenus par Case pour les acides homologues.

Les triesters obtenus sont des huiles incolores qui ont pour caractéristiques :

Formule.	*n*.	Formule brute.	É (°C)/mm Hg.	n_D.
(II)............	6	$C_{22}H_{32}O_6$	196-198/1,8	1,4842 à 19°
(II)............	7	$C_{23}H_{34}O_6$	208/1,5	1,4805 à 20°

L'hydrolyse acide de ces composés n'est pas fructueuse. Par contre, la saponification par une solution hydroalcoolique de KOH concentrée

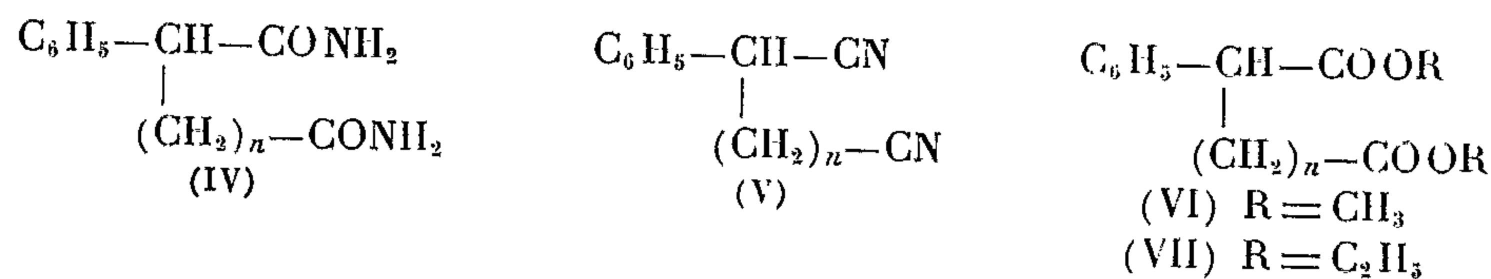
à reflux conduit, avec décarboxylation, directement aux sels des diacides, puis aux diacides eux-mêmes, après acidification, suivant :



Ces diacides sont des poudres blanches, recristallisées au mieux dans le mélange éther et éther de pétrole, et dont nous avons mesuré à 20 (°C) les pK_1 et pK_2, (dans une solution hydroalcoolique à 2 %), qui offrent des valeurs normales.

Formule.	n.	Acide.	Formule brute.	F (°C).	pK_1 à 20 (°C).	pK_2 à 20 (°C).
(III)..........	6	α-phénylazélaïque	$C_{15}H_{20}O_4$	78-80	4,09	5,37
(III)..........	7	α-phénylsébacique	$C_{16}H_{22}O_4$	88-90	4,13	5,42

Nous avons préparé un certain nombre de dérivés de ces diacides par les méthodes habituelles : les diamides (IV) par action de $SOCl_2$ sur les diacides, puis de l'ammoniaque, les dinitriles (V) par déshydratation des diamides précédents à l'aide de $SOCl_2$, et les diesters diméthyliques (VI) et diéthyliques (VII) par action des sulfates de méthyle et d'éthyle sur les sels de potassium des acides.



Les caractéristiques des composés obtenus sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Formule.	n.	Formules.	F (°C).	É (°C)/mm Hg.	n_D^{20}.
(IV)...........	6	$C_{15}H_{22}N_2O_2$	168	–	–
(IV)...........	7	$C_{16}H_{24}N_2O_2$	147	–	–
(V)............	6	$C_{15}H_{18}N_2$	liq.	$160\text{-}164/_1$	1,5120
(V)............	7	$C_{16}H_{20}N_2$	»	$178\text{-}180/_1$	1,5100
(VI)...........	6	$C_{17}H_{24}O_4$	»	$153/_{0,3}$	1,4930
(VI)...........	7	$C_{18}H_{26}O_4$	»	$160\text{-}162/_{0,3}$	1,4920
(VII)..........	6	$C_{19}H_{28}O_4$	»	$160\text{-}162/_{0,35}$	1,4875
(VII)..........	7	$C_{20}H_{30}O_4$	»	$164\text{-}165/_{0,3}$	1,4850

Signalons enfin que les bromo-7 heptanoate et bromo-8 octanoate d'éthyle (I), utilisés dans ces synthèses, ont été préparés suivant la technique préconisée par l'un de nous ([3]).

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) A. BRAULT et J.-M. LESNÉ, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1824.
([2]) F. H. CASE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2927.
([3]) F. SALMON-LEGAGNEUR et C. NEVEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1345.

(*Laboratoire de Chimie organique A de la Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation du butanedioneoate d'éthyle avec quelques phénols.* Note (*) de M. **Bernard Laude**, présentée par M. Marcel Delépine.

Lors de la condensation du butanedioneoate d'éthyle ou dioxo-2.3 butyrate d'éthyle avec des phénols en présence de chlorure d'aluminium, on peut mettre en évidence la formation de produits d'addition mol à mol qui sont des dérivés de l'hydroxy-2 phényl-2 oxo-3 butyrate d'éthyle.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que le butanedioneoate d'éthyle $CH_3—CO—CO—COOC_2H_5$ réagit avec certains phénols au sein d'une solution acétique de chlorure de zinc à 60° pour donner des composés de type A qui sont des dérivés du benzofuro (2.3-*b*) benzofuranne. Les acides correspondants B peuvent conduire avec de bons rendements, par décarboxylation, à des dérivés du méthyl-2 phényl-3 benzofuranne C.

Il nous a paru utile de tenter d'isoler l'un ou l'autre des produits intermédiaires éventuels qui doivent se former lors de la préparation de A. Un composé d'addition molécule à molécule de type D serait particulièrement intéressant, car il nous permettrait ensuite de préparer par condensation avec un second phénol des produits A que nous appellerons « mixtes », les deux noyaux benzéniques provenant alors de deux phénols différents. (L'ensemble de ces combinaisons est exposé dans la page suivante avec les configurations des composés appelés A, B, C et D.)

C'est en opérant au sein d'une solution éthérée de chlorure d'aluminium à froid que nous avons obtenu les résultats les plus encourageants. Lorsque le phénol mis en œuvre est le diméthyl-3.4 phénol on peut isoler un produit solide incolore F 90-91° (Rdt 60 % en produit brut huileux, 20 % en produit cristallisé). L'analyse permet d'attribuer à cette substance la formule brute $C_{14}H_{18}O_5$.

Analyse : calculé %, C 63,51 ; H 6,81 ; trouvé %, C 63,24 ; H 6,90.

Il y a donc eu addition d'une molécule de phénol sur une molécule de dioxobutyrate d'éthyle

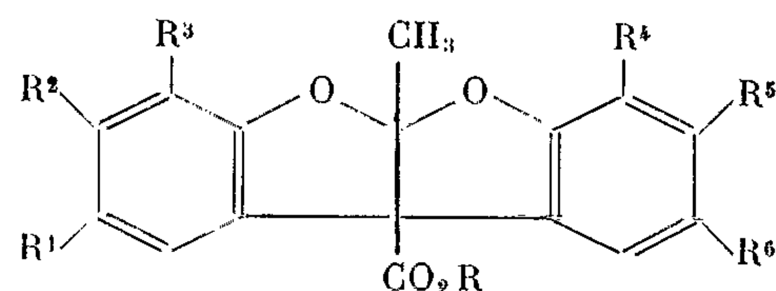


$$C_6H_8O_4 + C_8H_{10}O \rightarrow C_{14}H_{18}O_5.$$

D'après ses propriétés chimiques, ce composé paraît bien répondre à la formule développée D_1 qui est celle de l'hydroxy-2 (hydroxy-2′ diméthyl-4′.5′ phényl)-2 oxo-3 butyrate d'éthyle. En effet, mis en œuvre au sein d'une solution de chlorure de zinc anhydre dans l'acide acétique à 60° :

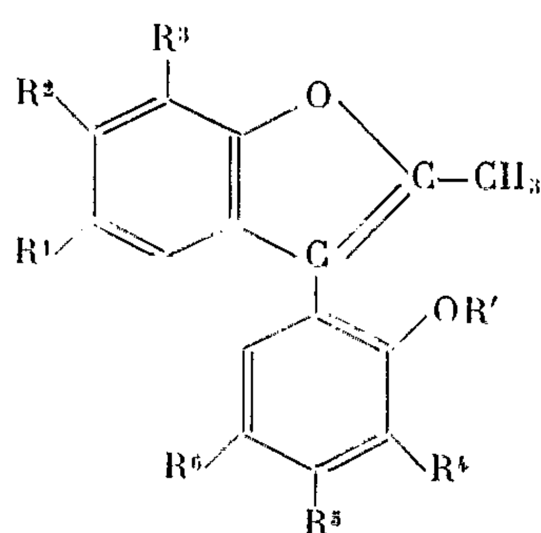
1° avec du diméthyl-3.4 phénol, il donne le produit A_1 (F 176°) avec un rendement de 90 %. Ce produit est identique à celui déjà obtenu par

condensation directe de 2 molécules de diméthyl-3.4 phénol avec le dioxo-2.3 butyrate d'éthyle [1];



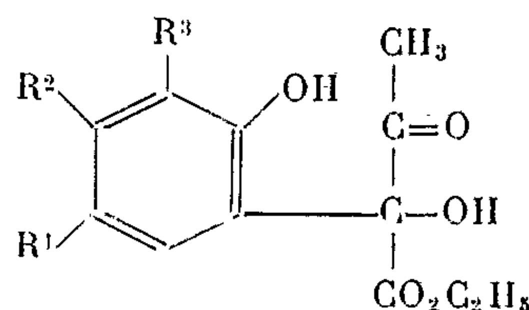
A ($R = C_2H_5$)
B ($R = H$)

A_1 et B_1	($R^1 = R^2 = R^5 = R^6 = CH_3$; $R^3 = R^4 = H$)
A_2 et B_2	($R^1 = R^5 = R^6 = CH_3$; $R^2 = R^3 = R^4 = H$)
A_3 et B_3	($R^2 = R^5 = R^6 = CH_3$; $R^1 = R^3 = R^4 = H$)
A_4 et B_4	($R^1 = R^3 = R^5 = R^6 = CH_3$; $R^2 = R^4 = H$)
A_5 et B_5	($R^1 = R^6 = CH_3$; $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$)
A_6 et B_6	($R^1 = R^3 = R^6 = CH_3$; $R^2 = R^4 = R^5 = H$)
A_7 et B_7	($R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = CH_3$; $R^2 = R^5 = H$)
A_8 et B_8	($R^2 = R^4 = R^6 = CH_3$; $R^1 = R^3 = R^5 = H$)
A_9 et B_9	($R^2 = R^5 = CH_3$; $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = H$)
A_{10} et B_{10}	($R^1 = R^5 = CH_3$; $R^2 = R^3 = R^4 = R^6 = H$)



C ($R' = H$)
C' ($R' = CH_3$)

C_2 et C'_2 ($R^1 = R^5 = R^6 = CH_3$; $R^2 = R^3 = R^4 = H$)
C_4 et C'_4 ($R^1 = R^3 = R^5 = R^6 = CH_3$; $R^2 = R^4 = H$)
C_2 (F = 92°) C'_2 (F = 114°)
C_4 (F = 95°) C'_4 (F = 115°)



D

D_1 ($R^1 = R^2 = CH_3$; $R^3 = H$)
D_2 ($R^1 = CH_3$; $R^2 = R^3 = H$)
D_3 ($R^1 = R^3 = CH_3$; $R_2 = H$)
D_4 ($R^2 = CH_3$; $R^1 = R^3 = H$)

2° avec d'autres phénols, on isole également des produits solides auxquels l'analyse permet d'attribuer des formules brutes correspondant à des composés de type A « mixtes » décrits dans le tableau ci-dessous.

Par réaction en présence de chlorure d'aluminium du dioxo-2.3 butyrate d'éthyle avec des phénols autres que le diméthyl-3.4 phénol, nous n'avons pas réussi jusqu'à présent à isoler de composés cristallisés de type D. Cela n'a rien d'étonnant, car des chromatographies sur couche mince de silice ont montré que les produits huileux ainsi obtenus sont des mélanges relativement complexes. Néanmoins ces huiles D_2, D_3, D_4 obtenues respectivement à partir du paracrésol, du diméthyl-2.4 phénol et du méta-

crésol ont été mises en œuvre avec divers phénols dans les mêmes conditions que ci-dessus (chlorure de zinc et acide acétique à 60°). Il se forme bien des produits de type A décrits dans le tableau ci-dessous, mais évidemment

Produits mis en œuvre.	Produit obtenu de type A.		Rdt (%).	Acide de type B.	
D_1 + diméthyl-3.4 phénol	A_1	F 176° [1]	90	B_1	[1]
D_1 + paracrésol	A_2	90	70	B_2	F 235° déc.
D_1 + métacrésol	A_3	92	60	B_3	206 »
D_1 + diméthyl-2.4 phénol	A_4	138	70	B_4	220 »
D_2 + paracrésol	A_5	121,5 [1]	15	B_5	[1]
D_2 + diméthyl-3.4 phénol	A_2	90	20	B_2	
D_2 + diméthyl-2.4 phénol	A_6	123	16	B_6	F 230° déc.
D_3 + diméthyl-2.4 phénol	A_7	165 [1]	30	B_7	[1]
D_3 + paracrésol	A_6	123	15	B_6	
D_3 + diméthyl-3.4 phénol	A_4	138	20	B_4	
D_3 + métacrésol	A_8	140	10	B_8	F 228° déc.
D_4 + métacrésol	A_9	110 [1]	30	B_9	[1]
D_4 + paracrésol	A_{10}	83	10	B_{10}	F 200° déc.
D_4 + diméthyl-2.4 phénol	A_8	140	15	B_8	
D_4 + diméthyl-3.4 phénol	A_3	92	20	B_3	

N. B. Les points de fusion ont été pris par projection sur bloc Maquenne.

avec des rendements assez faibles (10 à 30 % par rapport au dioxobutyrate de départ). Cela nous permet de penser que ces produits huileux contiennent bien des substances de type D.

Les rendements en A_1, A_2, A_3, A_4 sont calculés à partir de D_1, les autres à partir du dioxobutyrate de départ.

Seuls les produits A « mixtes » ont été saponifiés, les autres l'ayant déjà été [1]. Il se forme bien les acides « mixtes » attendus B_2, B_3, B_4, B_6, B_8, B_{10}. Enfin, deux de ces acides B_2 et B_4 ont été décarboxylés et transformés en dérivés du méthyl-2 phényl-3 benzofuranne C_2 et C_4, puis C'_2 et C'_4 par méthylation. Ces deux dernières substances ont été synthétisées par ailleurs suivant la méthode de Davies et Middleton.

(*) Séance du 22 mars 1965.

[1] E. Cerutti et B. Laude, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1122.
[2] W. Davies et S. Middleton, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 822.

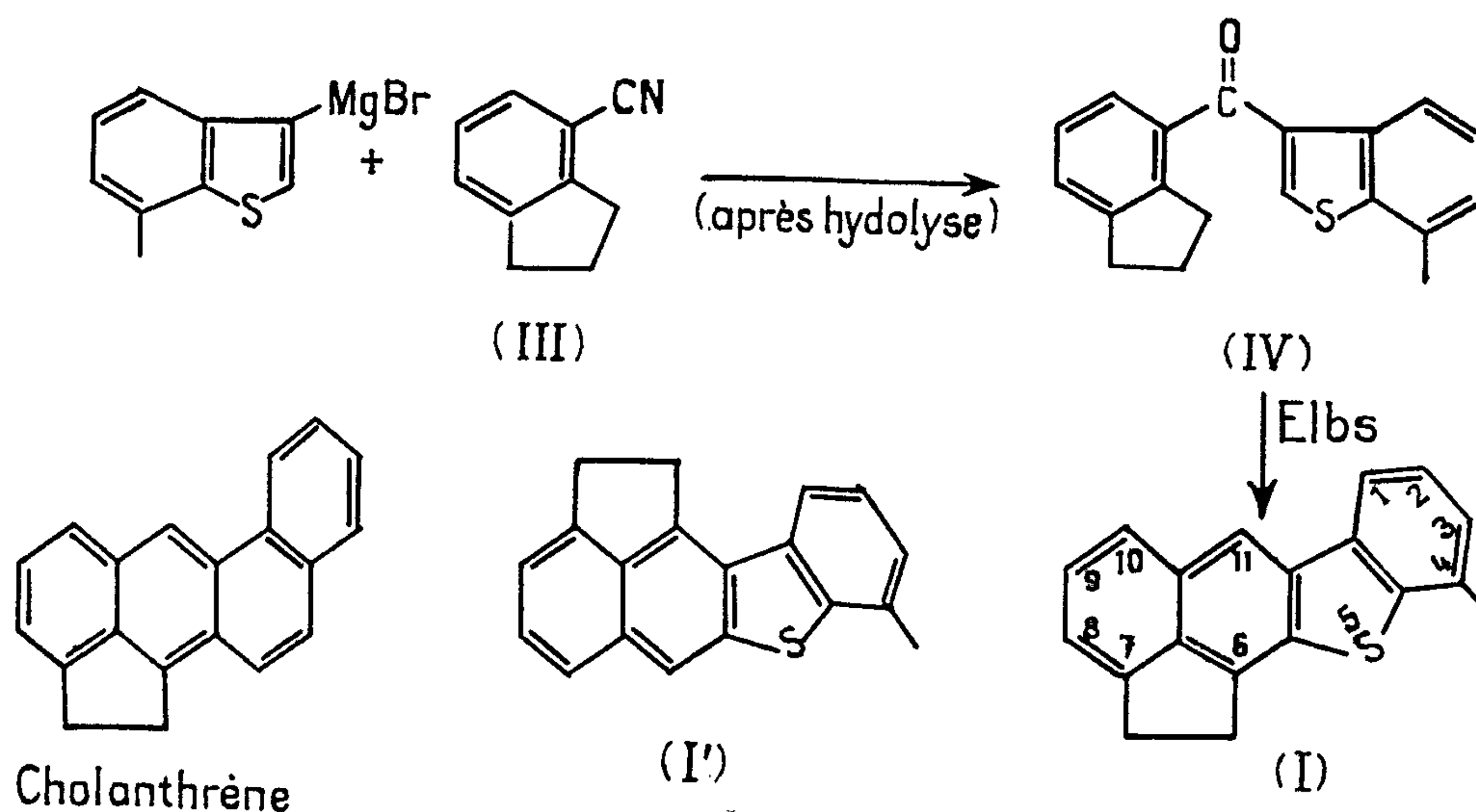
(*Faculté des Sciences*, 32, *rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'isostères soufrés du cholanthrène.* Note (*) de M. **Pierre Faller**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur décrit la synthèse du méthyl-4 acénaphténo-(7.8-*d*)-benzo-(*b*)-thiophène (¹).

Dans le cadre de la synthèse d'isostères soufrés du cholanthrène et de méthyl-cholanthrènes ([2a, b]), recherches destinées à permettre une étude comparative des propriétés cancérigènes de ces deux familles de corps, nous avons effectué la synthèse du méthyl-4 acénaphténo-(7.8-*d*)-benzo-(*b*)-thiophène (I) au moyen de la réaction d'Elbs. Le doublet électronique du soufre remplace dans cette catégorie d'isostères le doublet π de la liaison dite « mésophénanthrénique » (région K) [([3]) à ([6])] de nombreux corps cancérigènes; il nous a paru intéressant de disposer d'un échantillon dans lequel ce doublet pourrait subir l'influence d'un groupement méthyle voisin.

Schéma de la synthèse :



Le bromo-3 méthyl-7 benzo-(*b*)-thiophène (II) a été obtenu par bromuration dans le chloroforme du méthyl-7 benzo-(*b*)-thiophène, préparé lui-même selon Tilak et coll. ([7]). La synthèse du cyano-4 indane (III) a été décrite précédemment ([2b]).

La condensation de (III) avec le bromure de méthyl-7 benzo-(*b*)-thiényl-3 magnésium [obtenu à partir de (II) par « entraînement » au C_2H_5Br], suivie d'hydrolyse, a fourni la cétone (IV). Après purification, (IV) est soumise, sous atmosphère d'azote, à une pyrolyse de 5-10 mn à 400°. Plusieurs traitements au charbon actif et recristallisations ont fourni le

composé attendu (I). Une dernière impureté, responsable d'une coloration rose des cristaux, a été éliminée par traitement du produit par la T.N.F. et décomposition du complexe formé sur colonne d'alumine.

En cours de cristallisation nous avons pu isoler à l'état de traces un isomère de (I) auquel nous attribuons la structure (I') : méthyl-4 acénaphténo-(3.4-*d*)-benzo-(*b*)-thiophène. Sa présence proviendrait de la production, en très faible proportion, du bromo-2 méthyl-7 benzo-(*b*)-thiophène lors de la bromuration du méthyl-7 benzo-(*b*)-thiophène.

Structure et pureté des produits ont été éprouvées au moyen des méthodes classiques (chromatographie en couche mince et en phase vapeur, spectrographie ultraviolette et infrarouge, résonance magnétique nucléaire). Il est à remarquer en particulier que le groupement méthyle a été conservé lors de la pyrolyse.

L'étude détaillée en résonance magnétique nucléaire fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

Description des corps nouveaux obtenus :

— Bromo-3-méthyl-7 benzo-(*b*)-thiophène (II) C_9H_7BrS, $É_{15}$ 163°, Liquide incolore, n^{21} 1,6478; d^{21} 1,542.

Complexe avec l'acide picrique : $C_{15}H_{10}O_7BrSN_3$, aiguilles jaunes (alcool anhydre) F 86-87°.

Complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone : $C_{22}H_{12}O_7BrSN_3$, aiguilles jaunes (alcool anhydre), F 139°.

— Méthyl-7 benzo-(*b*)-thénoyl-3'.4 indane (IV) : $C_{19}H_{16}OS$, cristaux incolores (éther de pétrole), F 98°.

— Méthyl-4 acénaphténo-(7.8-d)-benzo-(*b*)-thiophène (I) : $C_{19}H_{14}S$, paillettes nacrées (alcool benzène), F 234-235° avec léger brunissement.

Complexe avec la trinito-2.4.7 fluorénone : $C_{32}H_{19}O_7SN_3$, poudre brune foncée (alcool benzène), F 254-255°.

Complexe avec l'acide picrique : $C_{25}H_{17}O_7SN_3$, paillettes noires violacées (alcool anhydre), F 177°, décomposé en ses éléments constitutifs par recristallisations successives.

— Méthyl-4 acénaphténo-(3.4-*d*)-benzo-(*b*)-thiophène (I') : $C_{19}H_{14}S$, fines aiguilles incolores (alcool), F 176-177°, avec léger brunissement.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) Nomenclature du *Ring Index.*

(2) *a.* P. FALLER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1034; *b. Ibid.*, 258, 1964, p. 2839.

(3) R. ROBINSON, *Brit. Méd. J.*, 1946, p. 945.

(4) A. et B. PULLMANN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.

(5) W. E. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 148; *Chem. Rev.*, 32, 1943, p. 1.

(6) G. M. BADGER, *Brit. J. Cancer*, 2, n° 4, 1948.

(7) A. V. SUNTHANKAR et B. D. TILAK, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 32 A, 1950, p. 396.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
C. S. U. de Metz, Île du Saulcy, Metz, Moselle.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet péri dans le diméthyl-1.9 anthracène.* Note (*) de M. **Henri Bouas-Laurent**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur met en évidence une exaltation du décalage bathochrome du spectre d'absorption ultraviolette dans le diméthyl-1.9 anthracène due à la position en péri des deux groupes méthyles et l'attribue à une légère déformation de la molécule.

Plusieurs auteurs ont montré que le décalage bathochrome du spectre d'absorption ultraviolette dû à la substitution sur le noyau anthracénique obéissait assez bien à une règle d'additivité [(1), (2)]. Ils ont généralement attribué les écarts à cette règle à l'encombrement stérique des substituants. On appelle « effet péri » l'écart provoqué par la présence de deux substituants au moins en péri.

On pouvait donc s'attendre à observer ce phénomène dans le diméthyl-1.9 anthracène. En effet, le calcul des distances interatomiques entre les deux atomes de carbone des CH_3 effectué en utilisant les rayons de Van der Waals (3) montre une interférence théorique de 1,60 Å dans le cas où les groupes CH_3 sont considérés comme sphériques ; néanmoins, le modèle moléculaire peut être construit en imbriquant les deux CH_3, non sans une légère tension à laquelle il faut ajouter la répulsion électrostatique entre les atomes d'hydrogène.

Nous avons synthétisé le diméthyl-1.9 anthracène et le diméthyl-1.10 anthracène dans le cadre d'une étude de la photopolymérisation comparée. La préparation de l'isomère en 1.10 a déjà été décrite (4). Celle de l'isomère en 1.9, synthèse phtalique en six étapes à partir de l'anhydride phtalique et du bromure d'orthotoluyl magnésium (5) fera l'objet d'une prochaine publication.

Notons que ce composé a été cité plusieurs fois par erreur dans la littérature [(2), (6)] en référence à un Mémoire de R. N. Jones (7) ; il s'agissait du diméthylène-1.9 anthracène ou acéanthrène.

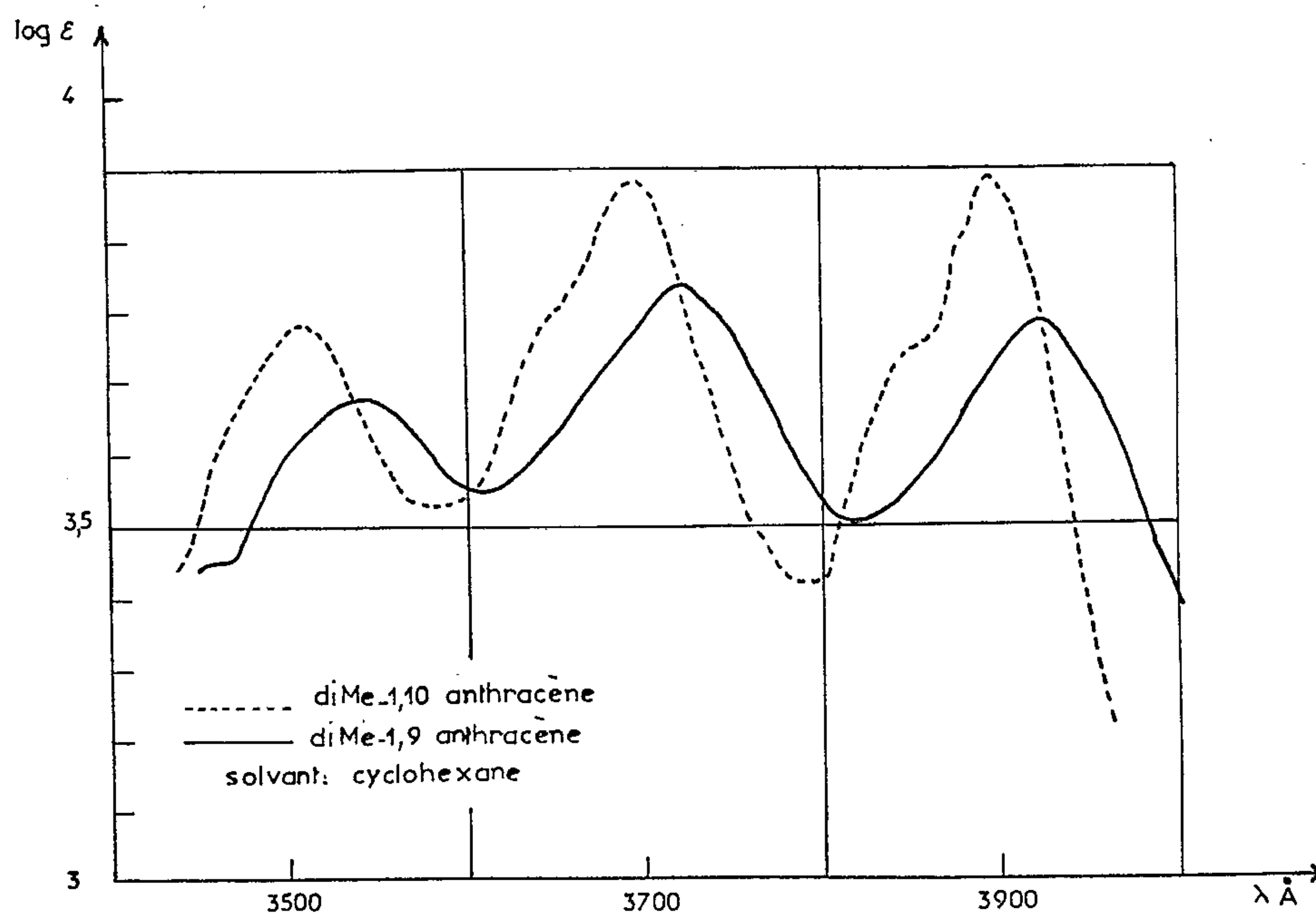
On sait que la substitution sur le noyau anthracénique affecte plus fortement la région II (3 000 à 4 000 Å) que la région I (2 400 à 2 700 Å) du spectre d'absorption ultraviolette. Par conséquent, nous nous contenterons d'examiner les variations de la longueur d'onde de la bande H [(7), (8)] (extrémité rouge du spectre).

Si l'on compare la longueur d'onde de la bande H du diméthyl-1.10 anthracène et du diméthyl-1.9 anthracène à celle de l'anthracène (tableau) on constate que le spectre du dérivé -1.9 est plus déplacé vers le visible que celui de son isomère.

Composé.	λ(II) (Å).	Δλ(II) (Å).	Écart.
Anthracène	3 755	–	–
Diméthyl-1.10 anthracène	3 880	125	–
Diméthyl-1.9 anthracène	3 910	155	30
Acéanthrène	3 950	195	70

Solvant : alcool.

L'écart est de 30 Å. Le spectre de l'acéanthrène enregistré par R. N. Jones ([7]) est encore plus décalé, comme l'indique le tableau. Or, l'acéanthrène doit être tendu, car il ressemble à l'acénaphtène dans lequel la longueur de liaison entre les deux CH_2 a été trouvée égale à 1,64 Å ([9]), ce qui représente un allongement sensible. De plus, les bandes du spectre du diméthyl-1.9 anthracène sont plus larges et moins bien résolues que celles de l'isomère en 1.10 (*fig.*).



Il semble donc qu'on puisse attribuer l'effet péri du diméthyl-1.9 anthracène (de faible amplitude, mais en dehors des erreurs expérimentales) à une légère déformation de la molécule. Cette hypothèse est en accord avec les observations d'autres auteurs : une distorsion moléculaire de ce type a généralement pour conséquence un glissement bathochrome du spectre d'absorption ultraviolette et une perte de structure vibrationnelle, comme dans le diméthyl-4.5 chrysène ([10]).

En outre, le spectre d'absorption infrarouge, réalisé en solution dans le tétrachlorure de carbone dans la région des vibrations de valence $\nu(CH_3)$ à diverses températures, montre une gêne mutuelle des deux CH_3 amenant un blocage de ces deux groupements ([11]).

G. Kalopissis ([12]) a donné une explication analogue du décalage observé dans les spectres du diméthyl-1.8 naphtalène et de l'acénaphtène.

Mais il existe d'autres interprétations dans le cas où les substituants sont des atomes de chlore ou des groupes phényles.

Clar et Marschalk ([1]) examinant une série de dérivés polychlorés de l'anthracène ont émis, pour expliquer l'effet péri, l'hypothèse d'une interpénétration des orbites électroniques des atomes de chlore produisant une

liaison entre les Cl qui aurait, dans une certaine mesure, le caractère d'une double liaison.

De leur côté, Ch. Dufraisse et Y. Lepage ont montré l'existence d'un effet bathochrome de grande amplitude pour le tétraphényl-1.4.5.8 naphtalène ([13]). Les auteurs attribuent ce phénomène à un mode nouveau de conjugaison s'exerçant d'une part à travers l'espace entre les groupes phényles, d'autre part à travers le noyau naphtalénique. En effet, le noyau substitué a « besoin du concours simultané de deux paires de phényles accolés pour déclencher son étrange activité stimulante de conjugaison transannulaire... ».

Tout récemment, la synthèse de l'hexaphényl anthracène totalement péri ([14]) leur a permis de mettre en évidence un effet d'empilement facial des phényles qui provoque une exaltation considérable de l'effet bathochrome, supérieure à celle due au groupement quadriphénylé.

Dans notre cas, il ne paraît pas que l'origine du phénomène soit identique, car les électrons des méthyles sont beaucoup moins mobiles que les électrons π des groupes phényles ou que les doublets libres des atomes de chlore; il est normal que les effets observés soient plus faibles.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) E. Clar et Ch. Marschalk, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 433-444.

(2) A. S. Cherkasov, *Optika i Spectroscopiya*, 6, 1959, p. 496-502.

(3) L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, 2e éd., Cornell University Press, New-York, 1945, p. 164 et 187-192.

(4) H. Bouas-Laurent et Mme F. Moulines, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3317.

(5) H. Bouas-Laurent, *Thèse*, Bordeaux, 1964, p. 75.

(6) H. Dannenberg et A. Naerland, *Z. Naturf.*, 12 *b*, 1957, p. 1-5.

(7) R. N. Jones, *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 353-371.

(8) H. H. Jaffé et Milton Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, 2e éd., John Wiley, New-York, 1964, p. 316.

(9) A. J. Kitaigorodskii, *J. Phys. Chem. U. S. S. R.*, 21, 1947, p. 1085 et 23, 1949, p. 1036.

(10) H. H. Jaffé et Milton Orchin, *loc. cit.*, p. 448-449.

(11) Mlle M. Th. Forel, Résultats non publiés.

(12) G. Kalopissis, *J. Rech. C. N. R. S.*, 23, 1953, p. 82-93.

(13) Ch. Dufraisse et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5447.

(14) Ch. Dufraisse et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4035.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide acétophénone-pipéronylpyruvique. Étude de son comportement vis-à-vis des agents déshydratants.* Note (*) de M. **Georges Habib Labib**, présentée par M. Marcel Delépine.

Sous l'action des acides chlorhydrique et sulfurique en milieu acétique l'acide acétophénone-pipéronylpyruvique (pipéronyl-2 phényl-4 hydroxy-2 one-4 butanoïque) donne naissance à l'acide phényl-4 méthylène dioxy-6.7 naphtoïque-2 dont on a confirmé la constitution.

1. Nous avons indiqué dans une Note antérieure [1] que sous l'action de réactifs déshydratants à 100° (acide chlorhydrique concentré en milieu acétique, acide chlorhydrique dilué à 10 % en milieu acétique, acide sulfurique dilué à 10 % en même milieu), l'acide pipéronyl-2 phényl-4 hydroxy-2 one-4 butanoïque (I) donnait naissance à un composé cristallisé purifié dans l'éthanol dilué, F 282° obtenu avec un Rdt de 80 à 83 %.

Nous avons poursuivi l'étude de ce composé pour en préciser la structure.

Ce corps se comporte comme un acide faible, peu soluble à froid dans les solutions bicarbonatées, soluble à chaud, soluble dans les solutions alcalines; il ne présente en milieu bicarbonaté aucun pouvoir réducteur vis-à-vis d'une solution de permanganate de potassium. Il est peu soluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme à chaud.

L'analyse a donné les résultats suivants : trouvé %, C 73,67; 73,54; 73,72; H 4,30; 4,13; 4,13.

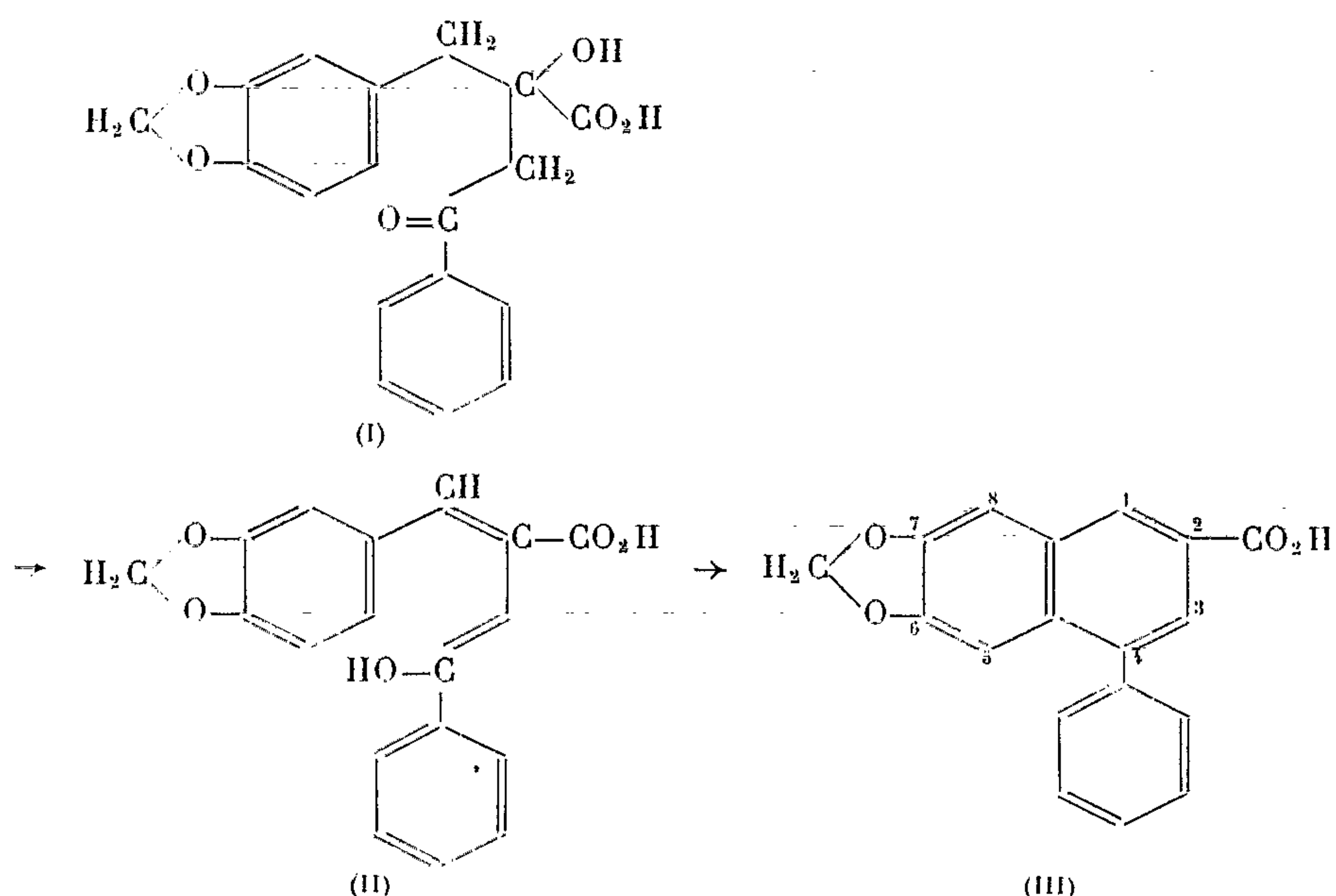
Ces résultats sont en accord avec la composition globale d'un composé différent de l'acide initial (I) de 2 molécules d'eau : $C_{18}H_{12}O_4$, calculé %, C 73,97; H 4,10.

Nous avons constaté qu'en solution éthanolique le composé donnait, en lumière ultraviolette, une intense fluorescence bleue.

En présence de ces faits, nous avons été amené à proposer pour le corps isolé la structure d'un acide naphtoïque : acide phényl-4 méthylène-dioxy-6.7 naphtoïque-2 (III).

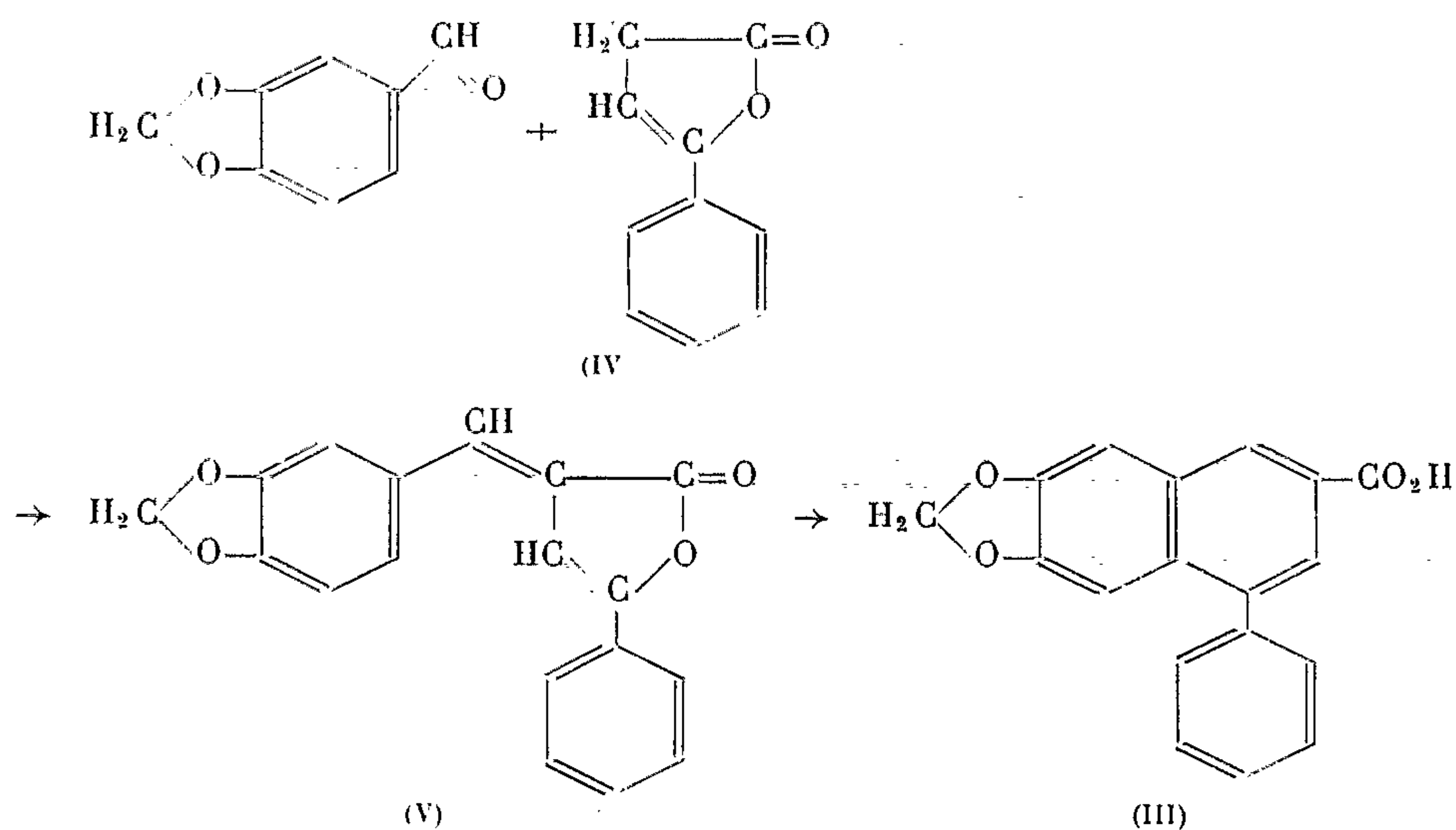
Il apparaît que, sous l'action du réactif déshydratant, l'acide α-alcool γ-cétonique (I) donne naissance à un acide γ-cétonique éthylénique énolisable, c'est-à-dire au phényl-4 pipéronylidène-2 hydroxy-4 buténoïque-3 dont l'hydroxyle énolique réagit avec un hydrogène du noyau benzénique

disubstitué pour donner par cyclisation un dérivé naphtalénique



Le spectre infrarouge de l'acide (III) répond à la formule indiquée. Le spectre de résonance magnétique nucléaire de son ester méthylique, F 170°, montre que les signaux correspondant aux couplages des protons du noyau naphtalénique sont en accord avec la structure proposée.

2. L'acide phényl-4 méthylènedioxy-6.7 naphtoïque-2 a été obtenu par S. El Assal et A. H. Shehab [2] qui indiquent F 277-278°; ces auteurs l'ont synthétisé par action de l'acide chlorhydrique en milieu acétique sur la lactone (V) du phényl-4 pipéronylidène-2 hydroxy-4 butanoïque-3, elle-même obtenue par condensation du pipéronal sur la γ-phényl-buténolactone (IV) (lactone de la forme énol de l'acide β-benzoylpropionique)



Nous avons comparé l'acide phényl-4 méthylènedioxy-6.7 naphtoïque-2 que nous avions obtenu à un échantillon authentique préparé par la méthode précédente de El Assal et Shehab (F du mélange, 279°).

Il y a également identité entre les deux esters méthyliques, F 170-171°.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) G. Habib Labib, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1747.

(2) L. S. El Assal et A. H. Shebab, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1658.

(*Département de Chimie, Faculté des Sciences de l'Université, Moharram Bey, Alexandrie, R. A. U.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organocadmiens sur les aldéhydes.*
Note de Mme **Erica Henry-Basch**, MM. **François Huet**, **Bernard Marx** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Marcel Delépine.

Tandis que les organocadmiens symétriques R—Cd—R ne réagissent pratiquement pas sur les aldéhydes, les cadmiens usuels s'additionnent sur ces composés, contrairement à ce qu'on admettait jusqu'ici, et avec des rendements approchant parfois de ceux que donnent les magnésiens.

Tandis qu'on admettait jusqu'alors la passivité des organocadmiens vis-à-vis des aldéhydes, Kollonitsch [1] a montré en 1960, que l'organocadmien préparé à partir du bromure d'éthylmagnésium et du chlorure de cadmium, selon le procédé classique d'obtention des cadmiens usuels, s'additionne sur l'aldéhyde benzoïque, à la manière des organomagnésiens, en donnant l'alcool secondaire, avec un rendement de 86 %.

Ce résultat inattendu s'explique par le fait que les essais négatifs antérieurs [2] avaient été réalisés sur un diéthylcadmien pur C_2H_5-Cd-C_2H_5, qui serait donc considérablement moins réactif, dans ces conditions, que le cadmien usuel correspondant.

Cette différence extrême de réactivité entre cadmiens symétriques et cadmiens usuels contrastant avec ce qui a été constaté jusqu'ici pour les magnésiens, nous avons repris les travaux de Kollonitsch.

L'aldéhyde benzoïque en milieu éthéré réagit toujours assez vivement avec le cadmien brut provenant de l'action du chlorure de cadmium sur le bromure d'éthylmagnésium. Cependant, nous avons d'abord rencontré quelques difficultés et certaines différences selon les conditions opératoires.

On isole parfois un peu d'alcool de réduction et quelques résines. Mais, en opérant dans l'éther et en limitant le reflux à 1 h, nous avons isolé l'alcool secondaire d'addition, avec un rendement de 60 %. Si le cadmien est utilisé avec un excès de 25 %, le rendement passe à 85 %.

Le produit ainsi obtenu a été identifié avec celui que donne le magnésien (spectre infrarouge, chromatographie-vapeur). Étant donné que l'alcool de réduction, éventuellement présent comme impureté, serait difficile à séparer par distillation, nous avons vérifié, sur des mélanges reconstitués, que la présence de 1 % de celui-ci serait déjà nettement visible notamment par chromatographie-vapeur. La pureté du produit obtenu est donc supérieure à 99 %.

Nous avons ensuite étudié le cas d'autres cadmiens et d'autres aldéhydes. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Aldéhydes R—CHO.	Cadmien (R'—).	Formules brutes.	Rendement en alcool d'addition (%) R—CHOH—R'.	
C_6H_5CHO	CH_3—	$C_8H_{10}O$	55	
	C_2H_5—	$C_9H_{12}O$	60	85 ([a])
	(n)C_4H_9—	$C_{11}H_{16}O$	65	85 ([a])
	$(CH_3)_2CH—CH_2$—	$C_{11}H_{16}O$	45 ([b])	
	C_6H_5—	$C_{13}H_{12}O$	35	
HCHO	CH_3—	C_2H_6O	10 ([c])	
	(n)C_4H_9—	$C_5H_{12}O$	20 ([c])	
	(n)C_7H_{15}—	$C_8H_{18}O$	40	
	C_6H_5—	C_7H_8O	40	
CH_3CHO	(n)C_4H_9—	$C_6H_{14}O$	30	
	(n)C_6H_{13}—	$C_8H_{18}O$	60	
	C_6H_5—	$C_8H_{10}O$	60	
CH_3CH_2CHO	(n)C_4H_9—	$C_7H_{16}O$	35/40	
	(n)C_7H_{15}—	$C_{10}H_{22}O$	45	

([a]) Avec 25 % d'excès de cadmien.
([b]) Accompagné de 6 à 8 % d'alcool de réduction.
([c]) Mauvais rendement dû à la solubilité dans l'eau.

Non seulement, nos résultats confirment celui obtenu par Kollonitsch, dans un cas particulier, mais ils montrent la généralité de la réaction.

Il faut en conclure que la réactivité des cadmiens, usuels vis-à-vis des aldéhydes, est beaucoup plus proche de celle des magnésiens, qu'on ne le croyait jusqu'ici, surtout que les rendements que nous indiquons sont, le plus souvent, obtenus avec la quantité théorique de cadmien, et que l'emploi d'un léger excès de réactif, comme il est souvent d'usage avec les magnésiens, améliore très sensiblement les rendements.

Nous avons d'autre part, vérifié sur divers cadmiens symétriques purs distillés : CH_3-Cd-CH_3, C_2H_5-Cd-C_2H_5 et C_4H_9-Cd-C_4H_9 préparés selon la méthode de Krause ([3]), que ceux-ci sont pratiquement sans action sur l'aldéhyde benzoïque.

C'est donc bien le fait d'avoir, plus ou moins implicitement, assimilé jusqu'ici les cadmiens usuels à des organométalliques symétriques purs, qui a conduit à méconnaître leur réactivité réelle à l'égard des aldéhydes.

Ceci pose le problème de la structure des arganocadmiens usuels, et nos travaux sont poursuivis dans ce sens.

(1) S. Kollonitsch, *Nature*, 188, 1960, p. 140.
(2) H. Gilman et J. F. Nelson, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 55, 1936, p. 521.
(3) E. Krause, *Berichte*, 50, 1917, p. 813.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nature des processus électroniques circulaires.* Note (*) de M. **Claude Agami**, Mme **Monique Andrac-Taussig** et M. **Charles Prévost**, présentée par M. Georges Champetier.

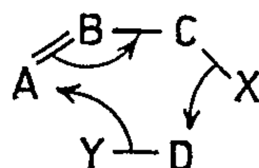
Diverses invraisemblances sont relevées dans les processus par transfert électronique concerté qui expliquent de nombreuses condensations sur une double liaison éthylénique avec migration de celle-ci. Une théorie nouvelle faisant intervenir une attaque nucléophile en α de la double liaison permet de concilier divers phénomènes.

Toute transposition allylique ou assimilée :



$$A=B-C-X+DY \rightarrow YA-B=C+DX$$

peut se représenter formellement par un transfert électronique cyclique à six centres :



On peut se demander si un tel schéma représente bien une réalité physique, partageant ainsi le doute qui subsiste chez d'éminents chimistes qui désignent les transferts électroniques circulaires du nom de « no-mechanism reactions » !

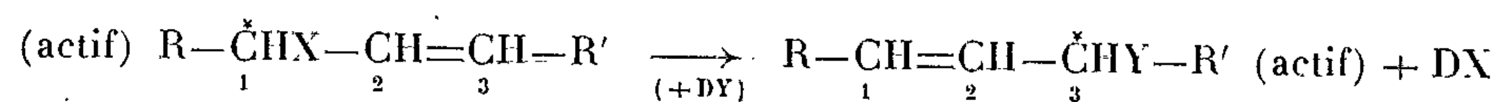
Sans qu'on puisse préciser nettement le sens des mots « concerté » et « simultané » généralement employés, il semble que la plupart des auteurs estiment qu'à un stade quelconque de la réaction, six atomes participent à un cycle hexagonal dans lequel les liaisons sont plus ou moins délocalisées, et que ce cycle se forme par l'attaque de la molécule, dont quatre atomes participent au cycle, par le dipôle constitué par la molécule antagoniste.

Nous avons développé dans un autre Mémoire ([1]) les raisons qui rendent ce cycle transitoire beaucoup plus plausible en substitution électrophile qu'en substitution nucléophile. Nous admettons volontiers l'existence d'un tel cycle dans les réactions de dégradation; il résulte alors d'une attaque interne d'un atome de la molécule sur un autre atome, attaque qui n'exige qu'une conformation favorable que le principe de libre rotation semble permettre dans la plupart des cas.

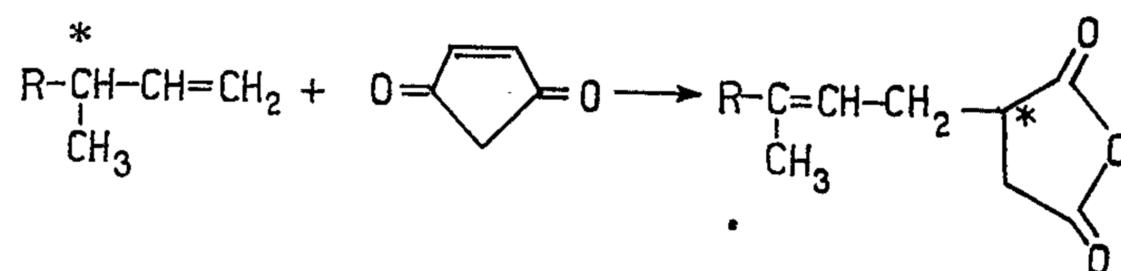
Quant à la stéréochimie de ce cycle, elle reste assez mystérieuse et différente de celle des cycles stables; la transposition allényl-propargylique, parfois totale, s'explique bien par l'existence transitoire d'un tel cycle qui impliquerait une liaison triple ou un système allénique plus ou moins délocalisé, incompatible avec un cycle stable. Il est également impossible de se prononcer sur la planéité de ce cycle de transition.

En ce qui concerne la simultanéité, nous sommes beaucoup plus réticents. La probabilité pour que la molécule apportant 4 atomes au cycle soit en conformation favorable pour recevoir l'attaque d'un dipôle convenablement orienté est plus faible que celle d'une collision triparticulaire déjà tout à fait exceptionnelle.

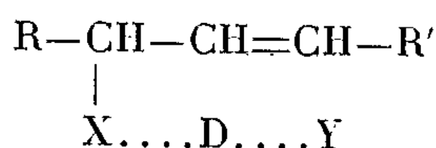
De plus, le transfert d'assymétrie



tel que dans la condensation de l'anhydride maléique avec un carbure actif ([2]), n'implique pas l'attaque simultanée comme on le pense généralement; si l'orientation stérique semble faible dans l'hypothèse d'une attaque nucléophile primaire du carbone n° 3 (ou des doublet π-$C_2 = C_3$) par $Y^{\delta-}$, suivie d'une cyclisation, le transfert d'assymétrie est au moins aussi probable dans l'hypothèse d'une attaque primaire de X par $D^{\delta+}$ suivie d'une cyclisation que dans l'attaque simultanée.



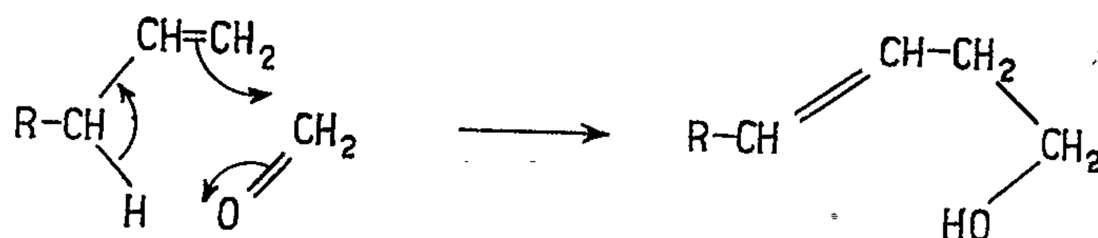
Cette hypothèse suppose seulement que le complexe



ait une durée de vie suffisante pour permettre sa cyclisation au moment où le jeu de la libre rotation lui confère une configuration favorable.

Elle ne s'impose pas impérativement, mais permet une explication très simple des résultats expérimentaux que nous avons pu rassembler.

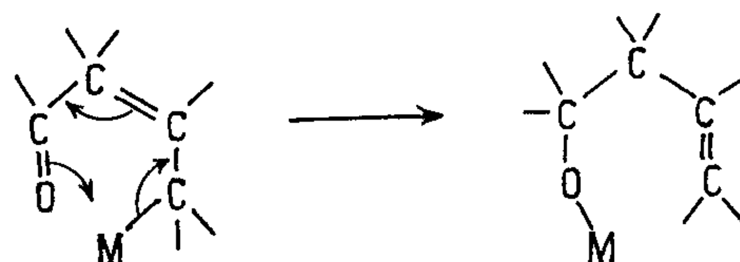
Par exemple, l'aldéhyde formique conduit, avec un hydrocarbure éthylénique, en milieu acétique anhydre, à un alcool-β insaturé :



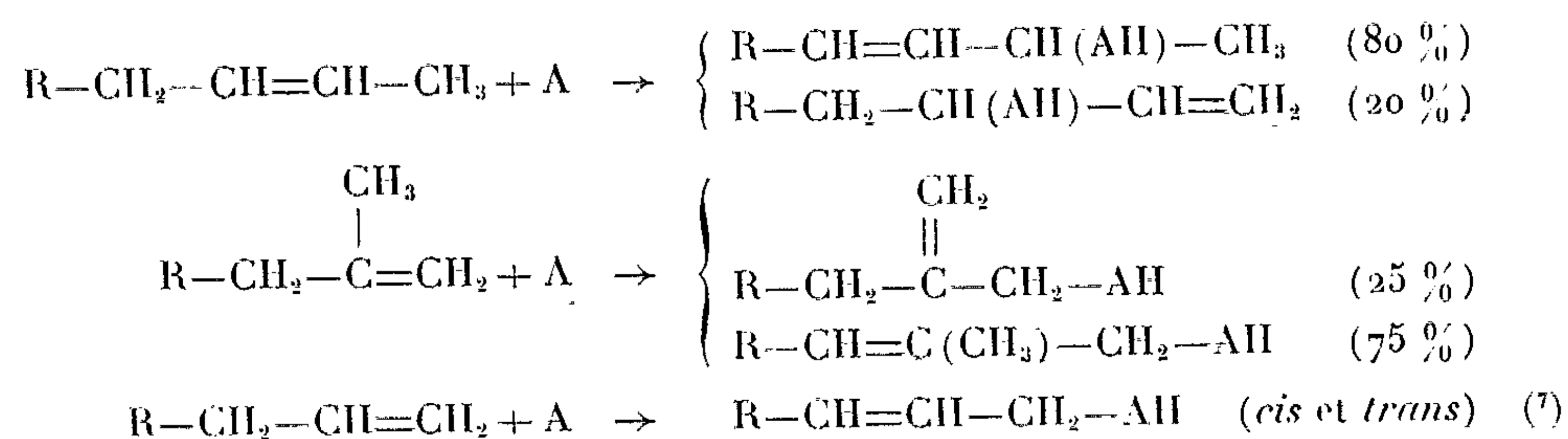
D'une manière analogue ([3]), la condensation avec l'acétylène mène à une dioléfine-1.4, avec le chlore, dans des conditions bien déterminées, à un chlorure allylique, avec l'anhydride sulfurique à un acide sulfonique β-insaturé, avec un diénophile (acrylonitrile, acroléine, anhydride maléique) à un composé d'addition qui peut s'écrire, dans le cas de l'acrylonitrile :



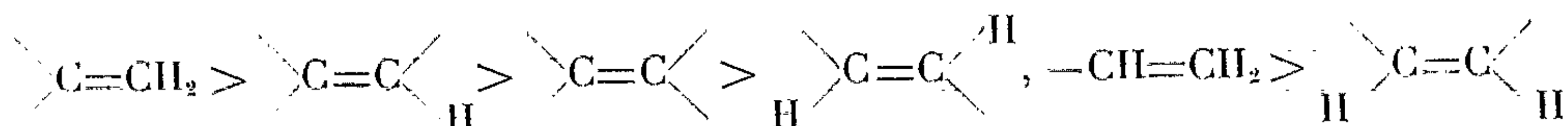
En outre, de nombreuses réactions dans le domaine des organométalliques s'expliquent par ce processus :



L'étude systématique de la condensation de l'aldéhyde formique sur les oléfines, en milieu acétique et à haute température, a permis une détermination précise du mélange d'alcools β-éthyléniques obtenus [(4), (5)], et, d'autre part, d'établir une séquence des réactivités des différentes sortes de doubles liaisons éthyléniques (5). Ces observations ont été recoupées récemment lors de l'étude de la synthèse de dioléfines-1.4 (6). Rappelons brièvement les principaux résultats, en ce qui concerne la migration de la double liaison (A = HCHO ou CH ≡ CH) :

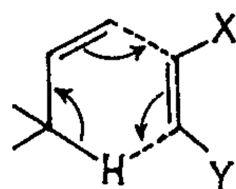


La séquence de réactivité, quant à elle, est la suivante :

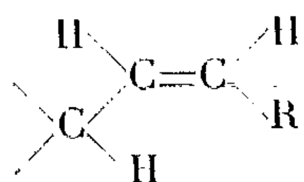


De plus, il est troublant de noter, pour ces deux types de réactions, une réactivité presque nulle des oléfines *cis*-bisubstituées.

L'existence de produits non transposés dans la condensation d'une cétone encombrée sur un magnésien allylique [(8), (9)] constitue également un argument favorable à notre hypothèse, soit, dans le cas d'une oléfine, une attaque nucléophile sur l'hydrogène en α de la double liaison :



Ceci explique en effet l'inactivité des oléfines *cis* dans lesquelles cet hydrogène est plus encombré que dans l'isomère *trans* :



Nous avons également constaté l'inertie totale du méthyl-3 butène-1 (5) lors d'un essai de condensation avec l'aldéhyde formique; là encore, l'hydrogène réactif est fortement encombré. Il en va de même avec le méthyl-4 pentène-2 *trans* (1) :



qui réagit avec le formaldéhyde pour donner proportionnellement une plus faible quantité d'un alcool insaturé dont la double liaison est trisubstituée (c'est-à-dire avec participation de l'hydrogène isopropylique encombré) que l'hexène-2, qui ne présente pas cette particularité.

Nous pensons que cette hypothèse n'est pas seulement valable pour ces deux réactions, mais qu'elle peut s'appliquer à tous les mécanismes de transfert cyclique de condensation faisant intervenir une double liaison éthylénique. Une étude générale et systématique, actuellement en cours, viendra peut-être confirmer définitivement cette théorie et permettre une interprétation plus poussée de l'ensemble du phénomène.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(1) M. ANDRAC et CH. PRÉVOST, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2284.
(2) K. HILL et M. RABINOVITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 965.
(3) J. MATHIEU et J. VALLS, *Bull. Soc. chim.*, 1957, p. 1509.
(4) CH. PRÉVOST et C. AGAMI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1623.
(5) C. AGAMI, *Ann. Chim.*, 10, n° 13, 1965 (sous presse).
(6) N. F. CYWINSKY, *J. org. Chem.*, 30, 1965, p. 361.
(7) C. AGAMI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1753.
(8) K. W. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2019.
(9) M. ANDRAC, *Ann. Chim.*, 9, n° 13, 1964, p. 287.

(*Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation par alcoylation sélective des diéthers oxydes mixtes 1-2 du glycérol et d'alcools gras.* Note (*) de MM. **Jean Berecoechea** et **Jésus Anatol** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les diéthers gras mixtes $R_1—O—CH_2—CH(OR_2)—CH_2OH$ sont préparés aisément par la succession des opérations suivantes : les monoéthers sont préparés, soit par action directe du premier alcool gras sur l'épichlorhydrine, soit par action d'un paratoluène sulfonate du premier alcool gras sur le dérivé sodé de l'acétonyl-glycérol. Ces mono-éthers sont tritylés en 3. Sur ce dérivé, après sodation par l'amidure de sodium, le deuxième alcool gras est fixé par action du paratoluène sulfonate correspondant. La détrylation est réalisée par l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique.

Ce travail a été entrepris, dans le but de préparer par synthèse des analogues du cardiolipide (diphosphatidyl-glycérol utilisé dans le séro-diagnostic de la syphilis) ainsi que d'autres phospholipides dont les fonctions esters gras seraient remplacées par des liaisons éthers gras plus stables.

En 1963, Kates et Stanacev ([2]), Faure et coll. ([3]) étudiant les phospholipides élaborés par des bactéries halophiles ont mis en évidence l'existence de ces phospholipides diéthers.

L'équipe de Kates et Stanacev a préparé des diéthers gras 1-2 du glycérol dont les deux radicaux gras sont identiques, Baer et Stanacev ([4]) viennent de préparer des analogues des céphalines éthers, des phosphonocéphalines éthers, ces auteurs ont insisté sur l'intérêt considérable que ces substances pourraient présenter comme agents thérapeutiques étant donné leur stabilité dans les milieux biologiques.

Pour pouvoir étudier le rapport entre la structure chimique et l'activité biologique de ces éthers gras, nous avons jugé intéressant de réaliser la synthèse des diéthers 1-2 à longue chaîne du glycérol dont les deux radicaux gras seraient différents. Nous sommes parvenus à alcoyler sélectivement les deux hydroxyles contiguës du glycérol ce qui a fait l'objet d'une Note précédente Anatol et coll. ([5]), mais l'isolement et la purification de ces composés étaient laborieux et nous n'étions pas alors en mesure d'indiquer des rendements précis.

Les difficultés que nous rencontrions provenaient surtout des moyens utilisés pour l'élimination des groupements protecteurs des éthers du glycérol. Les méthodes d'hydrolyse en milieu acétique, inspirées des renseignements bibliographiques concernant les monoéthers du glycérol n'étaient pas entièrement satisfaisantes.

Nous avons modifié ces techniques et nous sommes parvenus à libérer, soit les monoéthers, soit les diéthers correspondants du glycérol en utilisant des mélanges hydro-alcooliques d'acide chlorhydrique. Ce procédé permet l'isolement direct, sans aucun traitement ultérieur, des éthers gras du

Désignations	Formule	Solvant	Rdt (%)	F (°C)	Analyse (%)	C	H
Myristyl-oxy-1	$C_{14}H_{29}-O-CH_2$	2,5 vol. ÉtOH	60	42	Calc.	76,32	13,16
Lauryl-oxy-2-glycérol	$C_{12}H_{25}-O-CH$				Tr.	76,17	12,92
	CH_2OH						
Myristyl-oxy-1	$C_{14}H_{29}-O-CH_2$	2 vol. ÉtOH	60	51	Calc.	76,85	13,22
Myristyl-oxy-2-glycérol	$C_{14}H_{29}-O-CH$				Tr.	76,98	13,33
	CH_2						
Myristyl-oxy-1	$C_{14}H_{29}-O-CH_2$	5 vol. de MeOH	60	52	Calc.	77,34	13,28
Palmityl-oxy-2-glycérol	$C_{16}H_{33}-O-CH$	à 25 % de Cl_3CH			Tr.	77,43	12,96
	CH_2OH						
Myristyl-oxy-1	$C_{14}H_{29}-O-CH_2$	5 vol. ÉtOH	70	55	Calc.	77,77	13,33
Stéaryl-oxy-2-glycérol	$C_{18}H_{37}-O-CH$				Tr.	77,93	13,27
	CH_2OH						

glycérol et ceci avec de très bons rendements. La simple recristallisation permet de disposer de ces substances à l'état pur, chimiquement et chromatographiquement.

Nous communiquons nos résultats dans le but de satisfaire les demandes de renseignements qui nous ont été adressées par divers biochimistes.

Nous décrivons la série des diéthers préparés à partir du myristyl oxy-1-glycérol.

1. *α-Mono éthers gras du glycérol* $R_1-O-CH_2-CHOH-CH_2OH$. — Quand $R_1 = C_{12}H_{25}$ ou $C_{14}H_{29}$, on les prépare à partir de l'épichlorhydrine. Quand $R_1 = C_{16}H_{33}$ ou $C_{18}H_{37}$, on les prépare à partir de l'acétonyl glycérol.

Octadécyl-oxy-1 glycérol. — 44 g d'acétonyl glycérol (1/3 mole) dissous dans 400 ml de toluène sec, sont sodés sous azote et à reflux par 13 g (1/3 mole) de NH_2Na (durée 4 h). On ajoute alors 141,6 g (1/3 mole) de paratoluène sulfonate d'octadécyle et l'on chauffe à reflux pendant 18 h.

Après élimination du toluène, on reprend le résidu par 800 ml d'eau et l'on extrait par 800 ml d'éther. Après lavages, on élimine l'éther et on obtient 123,1 g d'acétal; celui-ci est chauffé à reflux pendant 2 h avec un mélange de 492 ml d'éthanol et 123,1 ml de HCl, $d = 1,19$. On évapore à sec et le résidu est recristallisé dans 3 vol (300 ml) de cyclohexane.

On obtient 76,5 g d'octadécyl-oxy-1 glycérol, soit un rendement de 66 %, F 65° capillaire, 72° Maquenne ([3]).

Pour R = 16; F 59° capillaire, 64° Maquenne.

2. *Myristyl-oxy-1 trityl-3 glycérol.* — 43,2 g de myristyl-oxy-glycérol (0,15 mole) sont dissous dans 430 ml de pyridine anhydre, on ajoute 45,9 g de chlorure de trityle (0,165 mole). On abandonne le mélange réactionnel pendant 48 h et l'on chauffe à 60° pendant 4 h. On le verse dans l'eau glacée et l'on extrait par de l'éther. La solution éthérée est soumise à des lavages acides et alcalins, séchée, et l'éther est distillé.

Le résidu est mis à digérer avec 190 ml d'éther de pétrole pour éliminer les dérivés du triphénylméthane. On filtre, on élimine le solvant et le résidu est recristallisé dans 156 ml d'alcool isopropylique additionné de 27 ml d'eau. On obtient 51,4 g, soit un rendement de 65 % en produit recristallisé, F 42°.

Analyse pour $C_{36}H_{36}O_3$, PM 530 : calculé %, C 81,51 ; H 9,43 ; trouvé %, C 81,83 ; H 9,24.

3. *Alcoylation en 2 du myristyl-oxy-1-trityl-3 glycérol.* — 53 g (1/10 mole) du composé précédent dissous dans 250 ml de toluène sont sodés sous azote et à reflux par 4 g de NH_2Na (durée 8 h). On ajoute 42,5 g de para-toluène sulfonate de stéaryle (1/10 mole) et l'on chauffe à reflux pendant 18 h. Après élimination du toluène, le résidu est repris par 200 ml d'eau et extrait par 400 ml d'éther après lavages acides ; l'éther est éliminé. Le résidu sirupeux est hydrolysé directement par chauffage à reflux avec 200 ml d'isopropanol et 40 ml de HCl pendant une durée de 3 h. On obtient par refroidissement une masse cristallisée constituée par le diéther correspondant souillé de triphényl carbinol. Ce solide est recristallisé dans 180 ml d'éthanol. On récolte 37,8 g de miristyl-oxy-1-stéaryl-oxy-2 glycérol, soit un rendement de 70 % par rapport au myristyl-oxy-1-trityl-3 glycérol.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Marie-France Piednoir (INSERM).

(2) M. KATES, T. H. CHAN et N. Z. STANACEV, *J. Biochem.*, 2, 1963, p. 394.

(3) M. FAURE, J. MARÉCHAL et J. TROESTLER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2187.

(4) E. BAER et N. Z. STANACEV, *J. Biochem.*, 240, 1965, p. 44.

(5) J. ANATOL, J. BERECOECHEA et D. GIRAUD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6966.

(6) Les points de fusion ont été pris en tube capillaire sur un bloc chauffant « Culatti ».

(*Faculté des Sciences de Reims*
et *Institut Pasteur*, 28, *rue du Docteur Roux, Paris*, 15e.)

MINÉRALOGIE APPLIQUÉE. — *Facteur primaire de destruction des bétons sous l'action du gel.* Note (*) de M. **Jean-Claude Maso**, transmise par M. Léopold Escande.

On montre, expérimentalement, que pour des bétons soumis à l'action du gel, les pressions hydrostatiques développées lors de la transformation de l'eau en glace. constituent le seul facteur de destruction à l'exclusion, notamment, des différences de coefficients de dilatation thermique entre la pâte hydratée de ciment et les matériaux enrobés.

L'influence des différences de coefficients de dilatation thermique entre la pâte hydratée de ciment d'une part et les matériaux enrobés d'autre part sur le comportement au gel des mortiers et bétons est sujet à controverse (1).

Or, nous avons montré qu'il existait, pour chaque type de mortier, un seuil de non-gélivité correspondant à des dosages en eau de gâchage variables suivant la nature minéralogique de l'agrégat utilisé (2).

On peut donc affirmer que, pour les compositions insensibles à l'action du gel, les différences de coefficients de dilatation thermique ne jouent aucun rôle.

Par contre, on ne peut en déduire que ce facteur n'est pas à l'origine des dégradations constatées pour les mortiers dont le rapport pondéral ciment/eau est inférieur à celui du seuil. En effet, le coefficient de dilatation thermique de la pâte de liant est susceptible de varier avec la composition de celle-ci.

Le raisonnement mathématique ne permet pas de trancher car les valeurs numériques des différents paramètres qui interviennent, notamment la résistance mécanique en traction de la pâte hydratée de liant existant au sein d'un béton, son module d'élasticité et son coefficient de dilatation thermique, ne sont pas connus avec suffisamment de précision.

Pour résoudre complètement le problème, il faut donc avoir recours à l'expérimentation.

Si les agrégats ne sont pas gélifs intrinsèquement et si les différences de coefficients de dilatation thermique entre la pâte hydratée de ciment et les agrégats sont sans effet, seule la transformation de l'eau en glace peut être à l'origine des dégradations causées par le gel (3). Mais ces dernières ne peuvent alors apparaître qu'au voisinage de la saturation en eau.

Comme Berthier a montré que l'eau introduite au gâchage est sans action (4), seule l'eau absorbée pendant la conservation peut intervenir.

Nous avons donc soumis à l'action de cycles alternés de gel et de dégel, des prismes de mortiers gélifs dans les conditions normales d'expérience et peints au démoulage avec une peinture bitumineuse destinée à retarder l'absorption d'eau durant la conservation.

Composition des mortiers, nature des essais. — La courbe granulométrique des sables utilisés pour confectionner les mortiers est donnée par la figure.

La composition des mortiers est la suivante :

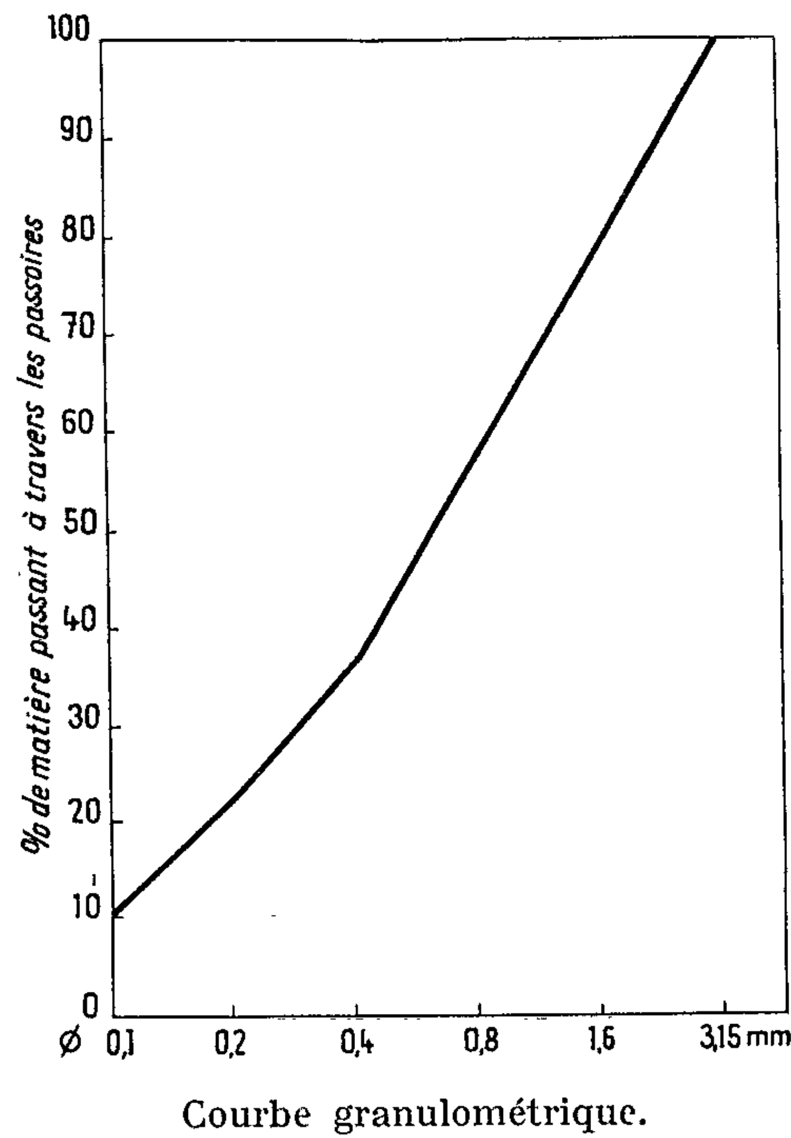
Mortiers A : squelette entièrement granitique;

Mortiers B : de 0 à 0,4 mm, calcaire cristallin; de 0,4 à 3,15 mm, granite.

Le ciment utilisé est un portland artificiel de la classe 250/315.

Le dosage en liant est de 500 g/l.

Le rapport pondéral ciment/eau est de 1,5 pour les mortiers A et de 1,6 pour les mortiers B.



Courbe granulométrique.

Les éprouvettes ont été conservées dans l'eau. Celles qui étaient soumises à l'action du gel ont subi six cycles hebdomadaires à — 20°C dans l'air pendant 12 h et à + 20°C dans l'eau pendant les 12 h restantes entre 14 et 56 jours.

Résultats. — Les résultats obtenus sont les suivants :

Nature du mortier.	Résistances en traction à 56 jours, en kgf/cm² (≠)			Résistances en compression à 56 jours, en kg/cm² (≠)		
	Témoins non gelés.	Éprouvettes soumises au gel		Témoins non gelés	Éprouvettes soumises au gel	
		non peintes.	peintes.		non peintes.	peintes.
Mortier A..........	60	56	57	358	346	388
» B.........	72	65	68	440	406	445

(≠) Moyennes de deux séries de six éprouvettes.

On constate que pour les éprouvettes non peintes les résistances à la traction et à la compression sont inférieures à celles des témoins alors que pour les éprouvettes peintes, si les résistances en traction restent inférieures à celles des témoins, leurs résistances en compression sont supérieures. Comme nous l'avons montré dans une publication antérieure ([2]), cela signifie que le gel n'a provoqué aucune dégradation sur ce type d'éprouvettes.

La mesure des quantités d'eau absorbées par les prismes jusqu'à la mise au gel montre que les éprouvettes peintes ont absorbé moins d'eau que les éprouvettes non revêtues.

L'écart enregistré, rapporté à la teneur en eau totale des éprouvettes, est suffisamment faible (2 %) pour qu'on puisse admettre que les pâtes de ciment hydraté des prismes soumis au gel avaient le même coefficient de dilatation thermique, que les éprouvettes aient été revêtues ou non.

Le coefficient de dilatation thermique des agrégats n'ayant pas varié, on peut donc affirmer que, dans le cas de nos essais, les dégradations provoquées par l'action du gel ne proviennent pas des différences de coefficients de dilatation thermique entre la pâte et les agrégats.

En outre, puisque les coefficients de dilatation thermique moyens du granite et des calcaires cristallins sont, dans la gamme des roches couramment utilisées pour la fabrication d'agrégats à béton, parmi les plus faibles (inférieurs à 8.10^{-6}) et les plus différents de celui de la pâte de ciment, le résultat précédent peut être généralisé à l'ensemble des mortiers, quelle que soit la nature minéralogique des agrégats utilisés.

La dimension des agrégats n'intervenant pas, ce même résultat peut être étendu aux bétons.

D'autre part, le choc thermique subi par les éprouvettes de + 20 à — 20°C, n'ayant eu aucune influence nocive sur les éprouvettes peintes, ne peut être, non plus, considéré comme étant à l'origine des dégradations observées sur les éprouvettes non peintes.

Il ne reste plus, comme facteur primaire de destruction, si l'on écarte la gélivité intrinsèque des agrégats qui ne constitue qu'un cas particulier dont on peut s'affranchir par une étude préalable, que les pressions hydrostatiques développées lors du changement d'état de l'eau. Ce résultat est bien confirmé par le fait que le gel n'agit que sur des éprouvettes non peintes pratiquement saturées en eau, alors que les éprouvettes peintes ne le sont pas.

Conclusion. — Nous avons montré expérimentalement, par une méthode où les phénomènes thermiques restent constamment présents, que les dégradations observées sur les mortiers et bétons soumis à l'action du gel ne sont dues qu'aux pressions hydrostatiques développées lors de la transformation de l'eau en glace.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) T. C. Powers, *Résistance au gel du béton jeune* (*Cahiers de la recherche théorique et expérimentale sur les matériaux et les structures, I.T.B.T.P.*, Paris, 1957).

(2) J. Farran et J. C. Maso, *De l'emploi des substitutions calcaires pour l'amélioration des agrégats à béton* (*Revue des matériaux de construction*, juillet-août 1964, nos 586-587, p. 195; *C.E.R.I.H.L.*, publication technique no 156).

(3) M. Valenta, *Nouvelles recherches sur la gélivité des bétons* (*I.T.B.T.P., Béton, béton armé*, no 3, Paris, 1948).

(4) M. R. Berthier, *Recherches récentes sur le gel des matériaux de construction et leurs conséquences pratiques* (Supplément aux *Annales de l'I.T.B.T.P.*, septembre 1960).

(*Laboratoire de Minéralogie
de la Faculté des Sciences de Toulouse,
39, allées J.-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.*)

STRATIGRAPHIE. — *Les dépôts de la limite Berriasien-Valanginien dans le stratotype du Berriasien à Berrias (Ardèche) et dans la région avoisinante.* Note (*) de MM. **Pierre Donze** et **Gérard Le Hégarat**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A Berrias, la base du Valanginien est caractérisée par une microfaune d'Ostracodes comprenant de nombreuses espèces nouvelles. En outre, on y trouve des couches, non signalées jusqu'ici, qui manifestent des indices très nets d'émersions.
Au Sud de Berrias, vers Saint-André-de-Cruzière, il existe, à ce même niveau, des calcaires détritiques zoogènes, et au Nord vers Comps, une brèche calcaire qui témoigne d'importants remaniements.

Récemment, à l'occasion de l'étude détaillée du stratotype, les faunes d'Ammonites ont été repérées au sein des couches berriasiennes, constituées par une trentaine de mètres de calcaire argileux à pâte fine, de teinte grise, assurant la transition lithologique entre les calcaires massifs classiquement considérés comme tithoniques et les marnes à fossiles pyriteux du Valanginien [1].

De nouvelles recherches, limitées aux couches de base du Valanginien à Berrias et dans les environs, ont mis en évidence un ensemble de faits qui oblige à modifier les conceptions habituelles concernant le passage Berriasien-Valanginien dans cette région.

1. *A Berrias* (stratotype). — Le Berriasien se termine (bancs 191-196) [1] par un calcaire sublithographique à taches bleutées et fréquentes concentrations de pyrite et de limonite et dont la surface s'altère en rognons. Dans la macrofaune on reconnaît : *Prospondylus euthymi* (Pictet), *Cidaris alpina* Cotteau, *Phyllocrinus malbosianus* (d'Orb.), *Pygope diphyoïdes* (d'Orb.), *Terebratula euthymi* (Pictet), *Neocomites occitanicus* (Pictet), *Berriasella latecostata* (Kilian), *Berriasella privasensis* (Pictet), *Berriasella callisto* (?) (d'Orb.).

L'apparition (bancs 198-199) des genres *Thurmanniceras, Kilianella*, ainsi que celle de l'espèce indice *Neocomites neocomiensis* marque par définition le début du Valanginien.

Vient ensuite sur 2 m d'épaisseur (bancs 200) un rythme calcaires marneux — marnes, visible près des Gellis, à l'Ouest de Berrias, et surtout bien observable sous la croix située près du lit du Craveyrou, sur la route Berrias-La Rouvière.

Or, cette formation, qui n'était pas connue jusqu'ici, contient un ensemble d'organismes présentant un grand intérêt. La macrofaune est la suivante : *Thurmanniceras* aff. *pertransiens* Sayn, *Neocomites neocomiensis* (d'Orb.), *Spiticeras* sp. indét., *Rhynchonella contracta* d'Hombres Firmas, *Waldheimia villersensis* (de Loriol).

L'abondante microfaune d'Ostracodes comprend un grand nombre d'espèces :

1° Parmi celles-ci, plusieurs sont proches d'espèces berriasiennes décrites dans les Massifs Subalpins septentrionaux (Bauges, Chartreuse) [2]. On peut

citer : *Clithrocytheridea* aff. *circumdata* Donze, *C.* aff. *inflata inflata* D., *C.* aff. *rehburgensis* B. et B., *Cypridea* sp., *Monoceratina* aff. *variabilis* D., *M.* aff. *burgensis* D., *Macrodentina* aff. *mediostricta transfuga* M., *Macrodentina* sp., *Oligocythereis* ? *bogis* D., *Lycopterocypris* ? aff. *sabaudiæ* D., *Pseudobythocythere* ? aff. *peculiaris* D., *Cythereis* ? aff. *implicata* D. et probablement *Parexophtalmocythere berriasensis* D.

2° Un nombre important ne paraît débuter qu'avec le Valanginien : *Cytherella dissimilis* D., *Neocythere* (*Neocythere*) *dispar* D., N. (*Physocythere*) *hirsuta* D., *Protocythere humilis* D., *P. divisa* O., *P. helvetica* O., *Protocythere* n. sp. A., *Pseudoprotocythere aubersonensis* O., *Procytheridea tuberculata* D., *Exophtalmocythere insignis* D., *Acrocythere constricta* D., *A. aspera* D., *Pseudobythocythere* ? *tenuis* D., *P.* ? *peculiaris* D., *Cythereis* n. sp., *Eucytherura ardescæ* D., *Cypridina* ? n. sp. A.

Cette formation (200) est immédiatement surmontée par les marnes renfermant de très nombreuses *Rhynchonella contracta* qu'accompagnent quelques ammonites pyriteuses (*Thurmanniceras, Neocomites, Kilianella*, etc.).

2. *Au Sud de Berrias.* — A 6 ou 7 km au Sud de Berrias, sur la route de Chadouillet à Saint-André-de-Cruzières, on retrouve les calcaires marneux du Berriasien, et l'on observe à leur sommet un banc pseudo-bréchique dans lequel des fragments de calcaire sublithographique de petite taille sont pris dans un calcaire gris plus sombre contenant des Calpionelles du Berriasien supérieur.

Celui-ci supporte un calcaire spathique, bicolore, en petits bancs, rappelant les calcaires en plaquettes de Berrias (199).

Le passage aux marnes à pyriteux n'est malheureusement pas observable.

Cette formation de calcaire bicolore, considérée jusqu'ici comme franchement berriasienne ([3]), doit donc en réalité être décalée vers le sommet du Berriasien ou même la base du Valanginien. Pour l'instant le manque de fossiles caractéristiques ne permet pas encore de se prononcer.

3. *Au Nord-Est de Berrias.* — Dans la région de Comps-Grospierre, à 7 à 8 km de Berrias, les niveaux de la limite Berriasien-Valanginien sont visibles dans un champ proche du passage à niveau sur la route D 111.

Les marnes à fossiles pyriteux valanginiens surmontent directement des calcaires en plaquettes à grains de quartz dans lesquels on trouve *Neocomites neocomiensis* (*d'Orb.*). On y retrouve quelques-unes des espèces d'Ostracodes de Berrias, mais la microfaune est manifestement plus pauvre, et d'autre part, les espèces d'eau douce paraissent absentes.

Immédiatement au-dessus, on remarque une brèche peu épaisse (40 cm environ), mais qui témoigne d'importants remaniements : on y trouve pêle-mêle des éléments plus ou moins fragmentés provenant de tous les niveaux du Berriasien, comme on peut s'en rendre compte grâce à l'étude des Calpionelles. Les espaces entre les éléments sont remplis

par un ensemble très ferrugineux de grains de quartz, minéraux verts et d'organismes marins roulés (surtout des Foraminifères).

Cette brèche surmonte directement les bancs berriasiens.

4. *Conclusions.* — 1° Au point de vue stratigraphique la base du Valanginien à *Neocomites neocomiensis* est caractérisée dans la région de Berrias par un important ensemble microfaunique comportant de nombreuses espèces nouvelles (Ostracodes).

2° Parmi ces espèces, trois ont été décrites dans le Valanginien inférieur du Jura suisse ([4]) : *Pseudoprotocythere aubersonensis* O., *Protocythere divisa* O., *P. helvetica* O. Ces deux dernières présentent un grand intérêt, car leur apparition peut y être déterminée avec une bonne précision. Par leur intermédiaire, il sera peut-être possible d'effectuer un synchronisme au début du Valanginien, entre les formations jurassiennes et vocontiennes, ce qui, jusqu'ici, n'avait pas été réalisable par le moyen des Ammonites.

3° D'autre part, du point de vue paléogéographique, apparaît un fait nouveau. Alors que le Berriasien dans son ensemble présente un faciès nettement pélagique, des caractères néritiques se manifestent vers le sommet et des indices certains d'émersion existent à la base du Valanginien. On y trouve en effet des organismes qui caractérisent des faciès saumâtres ou d'eau douce : *Macrodentina* aff. *mediostricta transfuga* M., *Macrodentina* sp., *Lycopterocypris* ? aff. *sabaudiæ* D., *Cypridea* sp., espèces auxquelles s'ajoutent des gyrogonites de Charophytes.

A cette époque la région de Berrias n'était pas émergée, mais des terres exondées devaient être proches. Le faciès pélagique des marnes à fossiles pyriteux marque ensuite le retour au régime marin franc.

Au Sud, vers Saint-André-de-Cruzières, le passage Berriasien-Valanginien se marque également par une diminution de la profondeur marine, sans que, toutefois, les organismes d'eau douce fassent leur apparition.

Enfin, au Nord, vers Comps, les formations néritiques de la base du Valanginien reposent sur une brèche témoignant d'importants remaniements, dont les effets paraissent s'étendre jusque dans la région des Coirons ([5]).

(*) Séance du 22 mars 1965.

([1]) R. Busnardo, G. Le Hégarat et J. Magne, *Le stratotype de Berriasien* (*Colloque sur le Crétacé inférieur français*, Lyon, 1963) (sous presse).

([2]) P. Donze, *Ostracodes berriasiens des Massifs Subalpins septentrionaux* (*Bauges et Chartreuse*) (*Trav. Lab. Géol. Fac. Sc. Lyon*, nouv. série, n° 11, 1964, p. 103-160, *pl.* I-IX).

([3]) P. Donze, *Les couches de passage du Jurassique au Crétacé dans le Jura français et sur les pourtours de la « fosse vocontienne »* (*Thèse*, Lyon, 1958, p. 53).

([4]) Travaux en cours de H. J. Oertli.

([5]) Nous étudierons dans une prochaine publication le développement de ces brèches dans le Nord de l'Ardèche sédimentaire.

(*Département des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences, 86, rue Pasteur, Lyon, Rhône.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur l'existence d'un niveau tyrrhénien entre Gignac et Carry-le-Rouet (Bouches-du-Rhône).* Note (*) de M. **Roger Anglada** et Mlle **France Catzigas**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte d'un « Niveau à Strombes », à la cote 25, entre les calanques de l'Escalayolle et des Sources Salées, à l'Ouest de Marseille, permet d'établir la présence de l'horizon eutyrrhénien (E. Bonifay) sur le littoral, entre les Alpes-Maritimes et l'étang de Berre.

Historique. — Les études anciennes de G. Denizot ([1]) et récentes de H. Bonifay ([2]) ne signalent pas la présence de formations marines quaternaires sur la côte méditerranéenne française entre le golfe de Marseille et l'étang de Berre.

Dans le golfe de Marseille, E. Bonifay cite, à « 1 m au-dessus du niveau actuel de la mer, un grès de haut de plage... dans lequel on pourrait voir un témoin du niveau néotyrrhénien » ([2]).

En bordure de l'étang de Berre, on connaît, depuis 1882, des niveaux lagunaires et des « sables marneux verdâtres, régulièrement lités dont l'origine est encore obscure ». Ces formations sont rapportées à l'Eutyrrhénien en fonction de leur position stratigraphique par rapport à « des sables roux, ressemblant aux grès dunaires roses qui, en Provence, sont immédiatement post-eutyrrhéniens » ([2]).

Soulignons également que le niveau à faune tyrrhénienne le plus oriental cité par ces auteurs est celui du Cap Ferrat (gîte Risso). A l'Ouest des Alpes-Maritimes, le seul représentant connu de la faune sénégalienne qui définit le Tyrrhénien s. s. (A. Issel) ou Eutyrrhénien (E. Bonifay) est un Strombe, remanié et brisé, découvert en 1935 par R. German à la Madrague de Saint-Cyr; il proviendrait d'une formation marine masquée par les dunes rougeâtres du Wurm I ([3]). Les niveaux marins des îles d'Hyères : Port-Cros et Porquerolles, et de Bandol n'ont été, comme celui de l'étang de Berre, attribués à l'Eutyrrhénien qu'en fonction de leur position stratigraphique par rapport aux formations rougeâtres du Wurm I.

De même, c'est en se basant uniquement sur la théorie depuis longtemps abandonnée des « niveaux », qu'aux îles d'Hyères on avait considéré comme tyrrhénienne s. s. une terrasse de 30 m ([4]).

Localisation et description de la terrasse. — La terrasse est située sur la bordure méridionale de la chaîne de la Nerthe, entre la calanque de l'Escalayolle et celle des Sources Salées. Elle s'étend sur une longueur Est-Ouest d'environ 100 m et une largeur Nord-Sud maximale de 30 m.

Le premier témoin, le plus oriental et aussi le plus accessible, se présente à la calanque de l'Escalayolle ($x = 831,4$; $y = 118,5$; $z = + 4$ m).

Le fond de la calanque est occupé par un éboulis chaotique d'énormes blocs provenant du poudingue aquitanien et des formations gréseuses,

sans doute gargasiennes, qu'il surmonte. Ce poudingue polygénique, à pendage général Sud - Sud-Ouest assez faible, renferme peu de matériaux permiens. Les éléments locaux prédominent : calcaires spathiques à débris, calcaires à Rudistes, calcaires gréseux d'âge sénonien, blocs de grès roux, très coloré, d'âge turonien moyen, puisque nous y avons trouvé *Trigonia scabra* Lmk. (espèce caractéristique non signalée sur la feuille de Martigues au 1/50 000e).

La terrasse recouvre les faciès gréseux de l'éboulis et, en particulier, les grès du substratum.

Elle est constituée par 20 à 30 cm de « *Panchina* » ([5]), c'est-à-dire une formation de grès calcaire, très coquillier cimenté par de la calcite limpide provenant de la dissolution des tests de Gastéropodes. Les éléments détritiques proviennent essentiellement d'un remaniement *in situ* du substratum. On trouve aussi de petits galets permiens arrondis, des fragments de la calcarénite sénonienne et des galets roux turoniens.

En se déplaçant vers l'Ouest, au-delà du versant abrupt de l'Escalayolle, la côte est escarpée : les grès gargasiens constituent une étroite bande littorale d'une trentaine de mètres. Ils se raccordent à la cote + 20 au poudingue aquitanien qui forme une falaise subverticale de 15 à 20 m de hauteur, pour un développement Est-Ouest de 30 m. Le poudingue butte par une faille Nord-Nord-Est - Sud-Sud-Ouest contre les calcaires de la falaise sénonienne. Cet accident affecte également la frange littorale où des marnes succèdent aux grès du Gargasien terminal qui affleurent dans le compartiment effondré.

Comme à l'Escalayolle, la *panchina* est fixée sélectivement sur les faciès gréseux. Elle constitue une série d'entablements échelonnés de la cote + 2 à la cote + 20 m et compartimentés d'Est en Ouest par une érosion intense qui a raviné les grès du substratum. Ils sont recouverts par un épandage de galets assez important formant de petites corniches de 30 à 40 cm d'épaisseur.

On trouve encore, jusqu'à la cote + 25 m, dans les niveaux les moins détritiques du poudingue et dans les fissures des calcaires sénoniens, des fragments de coquilles et des sables de plage, témoins d'un remplissage quaternaire. La *panchina* disparaît vers l'Ouest, après la faille, les faciès beaucoup plus marneux s'opposant probablement à sa formation. La terrasse se présente alors en enduits. On ne trouve plus, incrustés dans le substratum, que de rares débris de coquilles et l'observation est rendue difficile par l'épandage de galets qui forme ici une couverture presque continue.

Description de la faune. — La faune est abondante, mais dans un état de conservation très variable. Les fossiles sont en outre difficiles à extraire et nous n'avons pu en recueillir que des fragments.

Cette faune est caractérisée par un nombre considérable de *Teredo*. Les tubes de ces Lamellibranches sont bien conservés et peuvent

atteindre 50 cm de longueur pour un diamètre de 5 cm. Ce gigantisme traduit un biotope favorable qui ne se manifeste que dans les mers chaudes.

Elle a fourni également, avec des fréquences variables : radioles et plaques d'Échinides, Bryozoaires, Polypiers (genre *Meandrina* et *Goniastrea*), nombreux Dentales, fragments d'Huîtres, Anomies, fragments de Pectinidés parmi lesquels nous avons reconnu *Amussium cristatum* Bronn. (qui n'est cité en Provence que dans le Pliocène de Fréjus et de Biot) et enfin nombreux moules de gros Gastéropodes.

Une étude comparative montre qu'il s'agit du remplissage de moules internes par la *panchina*. Les restitutions ainsi obtenues sont assez fidèles et correspondent à une coquille privée de son ornementation, de son labre et d'une partie de son dernier tour. Elles doivent être rapportées aux genres *Strombus* et *Conus*. Nous considérons dès lors que l'espèce *Strombus bubonius* Lmk. est abondamment représentée à l'Escalayolle. En effet :

a. La *panchina* est un faciès fréquent de l'Eutyrrhénien aussi bien en Provence qu'en Italie. Sur le rivage nord du mare Piccolo, à la cote + 15 m, Gignoux cite une *panchina* très sableuse, où les fossiles sont décalcifiés comme à l'Escalayolle. Elle passe sur le rivage sud à une vase très fine, où la faune est dans un état de conservation tel que les Strombes, extrêmement nombreux, y ont gardé leurs couleurs.

b. Le seul représentant connu du genre *Strombus* dans le Quaternaire méditerranéen est *S. bubonius* Lmk. (6), chef de file de la faune, dite « sénégalienne », et caractéristique de l'Eutyrrhénien.

Il est à noter qu'à l'Escalayolle, ces Gastéropodes très abondants à la cote + 4 m se raréfient au sommet de la terrasse, pour disparaître pratiquement dans les entablements supérieurs, à partir de la cote + 15 m.

Conclusions. — Nos observations permettent d'établir avec certitude :

1° L'existence d'un gisement du Quaternaire marin entre le golfe de Marseille et l'étang de Berre;

2° L'âge eutyrrhénien de la terrasse de l'Escalayolle.

Nous constatons en outre que, dans toute la Provence, les niveaux qui sont attribués à l'Eutyrrhénien d'après des arguments paléontologiques (Grimaldi, Monaco, Cap Ferrat, Nice) gisent, comme celui de l'Escalayolle, à des cotes comprises entre 19 et 25 m.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) G. Denizot, *Bull. Inst. Océanographique de Monaco*, n° 992, 1951, p. 1-50.

(2) E. Bonifay, *Trav. Inst. Préhist. Univ. Bordeaux*, 2, 1962, p. 1-194.

(3) J. J. Blanc et E. Bonifay, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (9), 3, 1953, p. 847-864.

(4) G. Denizot a montré qu'il s'agissait en fait d'un sable éolien correspondant au *mares* espagnol (1).

(5) Légende carte de Martigues au 1/50 000e.

(6) M. Gignoux, *Ann. Univ. Lyon*; *Thèse*, 36, 1913.

(Laboratoire de Géologie historique, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille.)

STRATIGRAPHIE. — *Relations entre la position stratigraphique et les caractères sédimentologiques de la Grauwacke à Paléchinides (Viséen du bassin de Laval).* Note (*) de Mme **Annik Pelhate**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'observation sur le terrain et l'étude sédimentologique conduisent à placer la grauwacke à Paléchinides, dont la position a été discutée, entre le Culm inférieur et le calcaire de Laval, tandis que le Calcaire de Sablé repose directement sur le Culm. La grauwacke, localisée dans la partie Sud-Ouest du bassin, correspond à un type de dépôts (turbidites) existant dans cette zone temporairement dès le Culm inférieur.

Dans le bassin de Laval (Mayenne) les sédiments carbonifères situés au-dessus du Culm inférieur se présentent sous divers faciès : calcaire de Sablé rapporté au Viséen inférieur [4]; calcaire de Laval (faciès waulsortien) daté du Viséen inférieur et moyen [[7], [12]]; grauwacke à Paléchinides, schistes de Laval [Namurien-Viséen supérieur [2], [3]]. La position stratigraphique de la grauwacke à Paléchinides a été discutée.

Se basant sur l'observation d'une coupe le long de la Mayenne, à hauteur de Changé (Mayenne), D. Œhlert [8] voyait la grauwacke interstratifiée entre le calcaire de Sablé et le calcaire de Laval. Cette interprétation a été reprise par G. Delépine [5] dans le *Lexique stratigraphique international.* Y. Milon a montré qu'en ce point, il existe un contact tectonique entre le calcaire de Sablé et la grauwacke à Paléchinides [[7], p. 40]. La faune de cette dernière a, d'après lui (p. 47), d'assez grandes affinités avec celle du calcaire noir de Quenon (Ille-et-Vilaine), faciès parallèle aux calcaires waulsortiens (p. 53) et doit se placer « un peu au-dessus des calcaires de Sablé, tout en faisant partie cependant du Viséen inférieur » (p. 47).

H. Paul [11] pense que la place de la grauwacke à Paléchinides est au-dessus d'une série pélagique visible à Changé [8] et à Forcé au-dessus du calcaire de Laval et considérée comme analogue au Kieselkalk du Culm pélagique allemand. La grauwacke, dépôt néritique, serait à la base ou interstratifiée dans les schistes de Laval et commencerait ainsi une séquence régressive. Cette position de la grauwacke n'a pas été observée sur le terrain, elle est déduite d'arguments sédimentologiques auxquels l'auteur ajoute des considérations paléontologiques : la faune ne permettant pas de situer la grauwacke au-delà du Viséen supérieur, H. Paul, en s'appuyant sur la thèse de Y. Milon, pense qu'elle se trouve au sommet du Viséen moyen. Ceci paraît correspondre à une interprétation d'un schéma [[7], p. 41] qui néglige la phrase de la page 47 citée plus haut.

D'après la notice explicative de la feuille de Laval (2e édition) tenant compte de l'opinion de H. Paul, la grauwacke à Paléchinides est au-dessus du calcaire de Laval, tandis que dans la notice de la feuille de La Flèche, rédigée par D. Œhlert, la grauwacke est sous le calcaire de Laval.

P. R. Giot ([13]) notait qu'à Grez-en-Bouère la grauwacke à Paléchinides suit le Culm. Une nouvelle étude sur le terrain me fait confirmer cette manière de voir.

A Laval, au lieu-dit les Fourches, l'examen d'une série de fouilles révélant la présence d'une bande de grès du Culm inférieur au centre d'une zone grauwackeuse, me conduit à penser que la grauwacke à Paléchinides forme les flancs d'un dôme de style isoclinal déversé vers le Nord et se place entre le Culm et les calcaires de Laval datés du Viséen inférieur ([12]).

Les constituants minéralogiques de la grauwacke à Paléchinides, mis à part quelques niveaux à rares cristaux de calcite, sont identiques à ceux du Culm (ciment chloriteux et micacé, éléments clastiques : quartz et micas, tourmalines et zircons). La grauwacke à Paléchinides paraît donc continuer la sédimentation du Culm inférieur, abstraction faite des éléments grossiers (galets et graviers), et il est peut-être possible d'aborder le problème de la localisation de ce dépôt au Sud-Ouest d'une ligne le Bourgneuf-Changé (Mayenne)-Saint-Brice (Sarthe), en tenant compte des caractères sédimentologiques du Culm, eux-mêmes assez différents au Nord et au Sud de cette ligne.

Les résultats de l'analyse granulométrique de la grauwacke exprimés dans le diagramme CM ([10]), le granoclassement, la sédimentation rythmique, les valeurs des médianes (70 à 30 μ) correspondent aux caractères d'unda-turbidites. Or, dans le Sud du bassin, notamment au Sud de Laval, les diagrammes CM font penser que le régime de turbidites a dû apparaître périodiquement par suite d'un apport important de sédiment sur une pente relativement faible ([9]). Les valeurs maximales du percentile pour les éléments transportés en suspensions granuloclassées indiquent une profondeur d'environ 50 m pour le dépôt du Culm de l'Huisserie (Sud de Laval). Cette profondeur devait permettre le remaniement des turbidites par les vagues et leur association avec des dépôts intermittents par courants tractifs; on peut supposer que l'augmentation de la profondeur ait ensuite déterminé la suppression des courants tractifs et que le régime de turbidites ait pu alors s'établir définitivement lors du dépôt de la grauwacke.

Dans le Culm inférieur du Nord-Est du bassin, il n'y a pas trace de turbidites; tous les dépôts paraissant dus à l'action des courants tractifs Les diagrammes CM indiquent une profondeur de l'ordre de 20 m, très inférieure à celle de la zone Sud. A ce Culm succédait immédiatement la sédimentation calcaire (calcaire de Sablé), tandis que la grauwacke à Paléchinides se déposait dans la partie Sud-Ouest. La grauwacke serait donc l'équivalent stratigraphique de la base du calcaire de Sablé. On peut voir dans la présence de calcaires siegeniens, une des sources possibles du calcaire carbonifère et dans ces conditions, il n'est pas surprenant que la sédimentation calcaire ait été au Nord-Est plus précoce et plus franche (base du calcaire de Sablé) qu'au Sud-Ouest (grauwacke : dépôt clastique à ciment faiblement calcaire et renfermant quelques fossiles).

Par la suite, l'augmentation de la concentration de l'eau en calcium s'est traduite par l'apparition de dépôts de précipitation chimique au Nord-Est de Changé-Saint-Brice, sous forme d'oolites sur des étendues plates peu profondes comparables aux bancs des Bahamas (partie supérieure du calcaire de Sablé) ([1]), soit au Sud-Ouest de cette ligne sous forme de calcite microcristalline piégée par des organismes constructeurs dans une zone un peu plus profonde (calcaire de Laval). D'après les travaux récents de Lees ([6]) relatifs à l'origine des récifs waulsortiens, on peut admettre que ce ne sont pas les Bryozoaires qui se sont établis les premiers sur le substratum (ici sur la grauwacke), mais des organismes sans squelette fossilisable, tels que des Éponges ou des Algues. Ces derniers auraient, par l'action de leur métabolisme, entraîné la précipitation de la calcite, les Bryozoaires se seraient, ensuite implantés sur ce fond calcaire légèrement surélevé et auraient peu à peu construit leurs récifs.

La position de la grauwacke à Paléchinides observée à Grez-en-Bouère et à Laval, à la base du calcaire de Laval se situe donc logiquement, par suite de l'approfondissement du bassin, dans une séquence positive à la suite de la sédimentation du Culm de la région Sud-Ouest.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) F. W. Beales, *Bull. Amer. Assoc. Petroleum geologists*, 42, n° 8, 1958, p. 1845-1880.
(2) A. Carpentier, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (5), 4, 1934, p. 431-432.
(3) A. Carpentier, *Bull. Soc. Nat. Ouest*, (3), 6, 1920, p. 109-119.
(4) G. Delépine, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 42, 1913, p. 26.
(5) G. Delépine, *Lexique stratigraphique international*, 1, *Europe, Paléozoïque supérieur*, 1956.
(6) A. Lees, *Phil. Trans. Soc. London*, B, 247, n° 740, 1964, p. 483-531.
(7) Y. Milon, *Thèse*, 1928.
(8) D. Oehlert, Germain et Grassin, Angers, 1882.
(9) R. Passega, *Bull. Amer. Assoc. Petroleum geologists*, 46, n° 1, 1962, p. 114-124.
(10) F. Vezzani et R. Passega, *Boll. Soc. Geol. Italiana*, 82, fasc. 1, 1963.
(11) H. Paul, *Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*, Abt. B, 1942.
(12) A. Pelhate, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 716.
(13) A. Renaud, A. Philippot et P. R. Giot, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 46, 1947, p. 221.

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences, rue du Thabor, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

STRATIGRAPHIE. — *Sur la transgression du Paléocène moyen sur le flanc nord de la ride de Tercis (Landes).* Note (*) de MM. **Dominique Boulanger** et **Lucien Lezaud**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Sur le flanc nord de la ride de Tercis, le Paléocène moyen, daté par ses micro-organismes, est transgressif et discordant sur le Danien et l'Aturien. Ceci permet de dater une phase importante dans l'histoire tectonique de cette structure.

La ride anticlinale de Tercis, à cœur triasique, a déjà fait l'objet de nombreuses publications [1].

Le problème qui nous intéresse, ici, est celui du passage du Crétacé au Tertiaire et de la transgression du Paléocène moyen.

En effet, de récentes observations, rendues possibles grâce au déboisement de la région du Bédat, nous ont permis de préciser certains points importants de la stratigraphie et de la paléogéographie à cet endroit.

Rappelons la série stratigraphique, observable sur le flanc nord : elle débute, au contact des argiles du Keuper injectées au cœur de la structure, par du Cénomanien, visible à la Cabe.

Cette série ne nous intéresse qu'à partir du Sénonien supérieur qui présente, dans cette région, un faciès particulier, constitué par des marno-calcaires gris clair, dont la microfaune est essentiellement composée par des *Lagena* et des Fissurines (des Pithonelles ?) avec quelques *Globotruncana*. Ce faciès a reçu le nom d'Aturien.

Le premier affleurement (*fig.* 1) se rencontre dans la carrière de Hontarède, où l'on voit les calcaires argileux à *Lagena*, sub-verticaux. Ils contiennent des lits de silex violacés ou noirs. Les plaques minces montrent des *Lagena*, des *Globotruncana* et parfois de la glauconie ; quelques ammonites et oursins se rencontrent aussi dans ces niveaux qui ont été datés du Campanien supérieur.

Quelques dizaines de mètres plus au Nord est ouverte la grande carrière de Tercis, dite aussi carrière d'Avezac. Là, le faciès est assez voisin : calcaire plus ou moins argileux, avec *Lagena*, Fissurines et *Globotruncana*. Certains niveaux sont un peu dolomitiques et la glauconie n'y est pas rare, surtout dans la partie nord. Les silex qu'on avait à Hontarède ont disparu ; ils sont remplacés par des silicifications diffuses, donnant des accidents du type chaille. La faune est assez abondante : Ammonites, Inocérames, Oursins, Bryozoaires, etc.

Ces couches, qui pendent presque verticalement vers le Nord, se trouvent dans la zone de passage entre le Campanien et le Maestrichtien, dont la base semble représentée dans la partie nord de la carrière, sans que la limite exacte entre ces deux étages puisse être localisée avec précision.

Quelques mètres au Nord de cette carrière, une autre montre des couches au faciès identique. Il semble que ce soit là que Daguin [1] ait trouvé

les *Hercoglossa danica*, qu'il signale « dans le Crétacé tout à fait supérieur » vers la partie nord de la grande carrière.

Encore un peu plus au Nord, une quatrième exploitation montre un changement assez important de faciès : les couches deviennent beaucoup

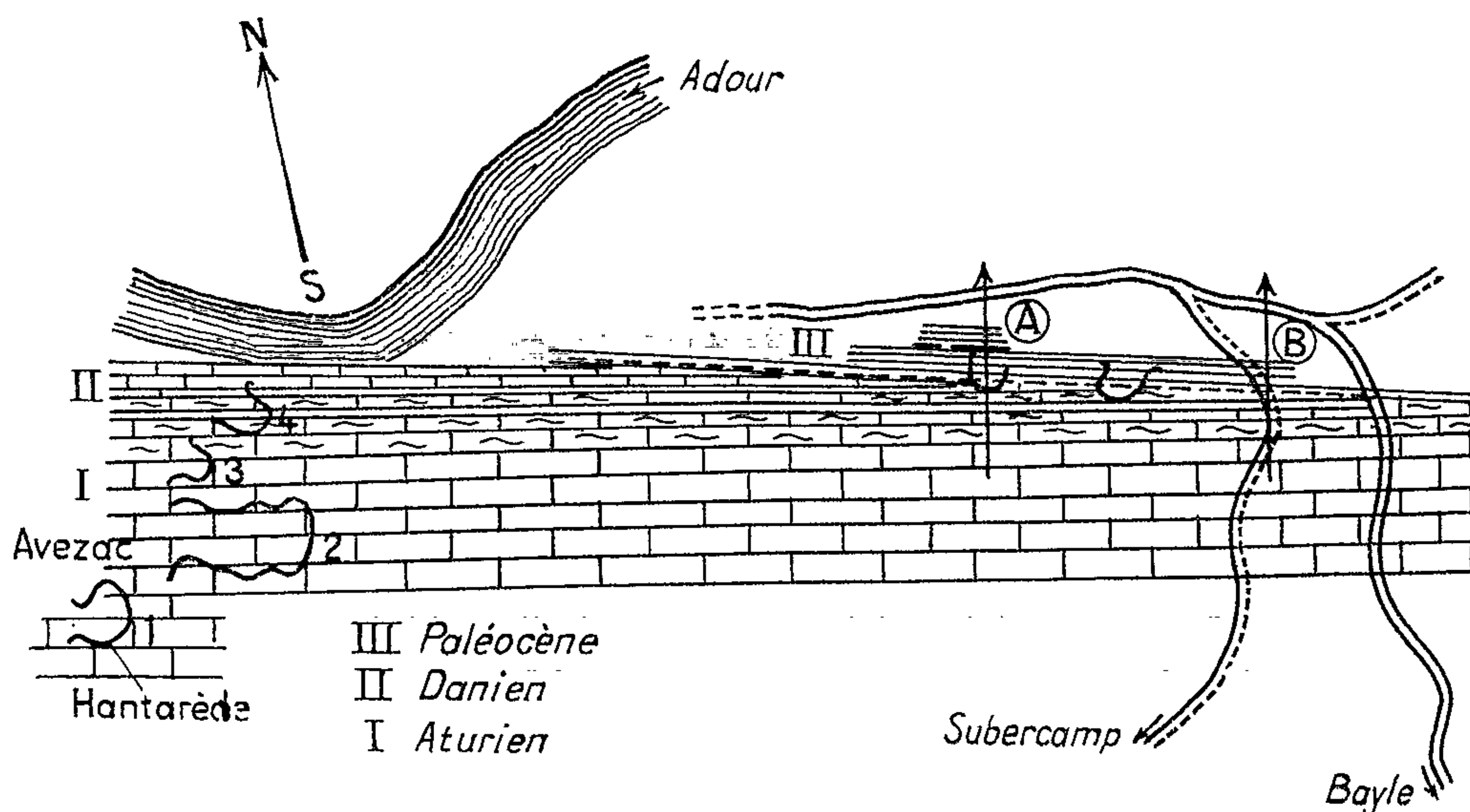


Fig. 1.

plus argileuses. La faune change aussi : on y voit l'apparition d'une grande quantité de gros Foraminifères arénacés du genre *Navarella.* Ceux-ci sont accompagnés d'une riche faune d'ammonites et d'oursins.

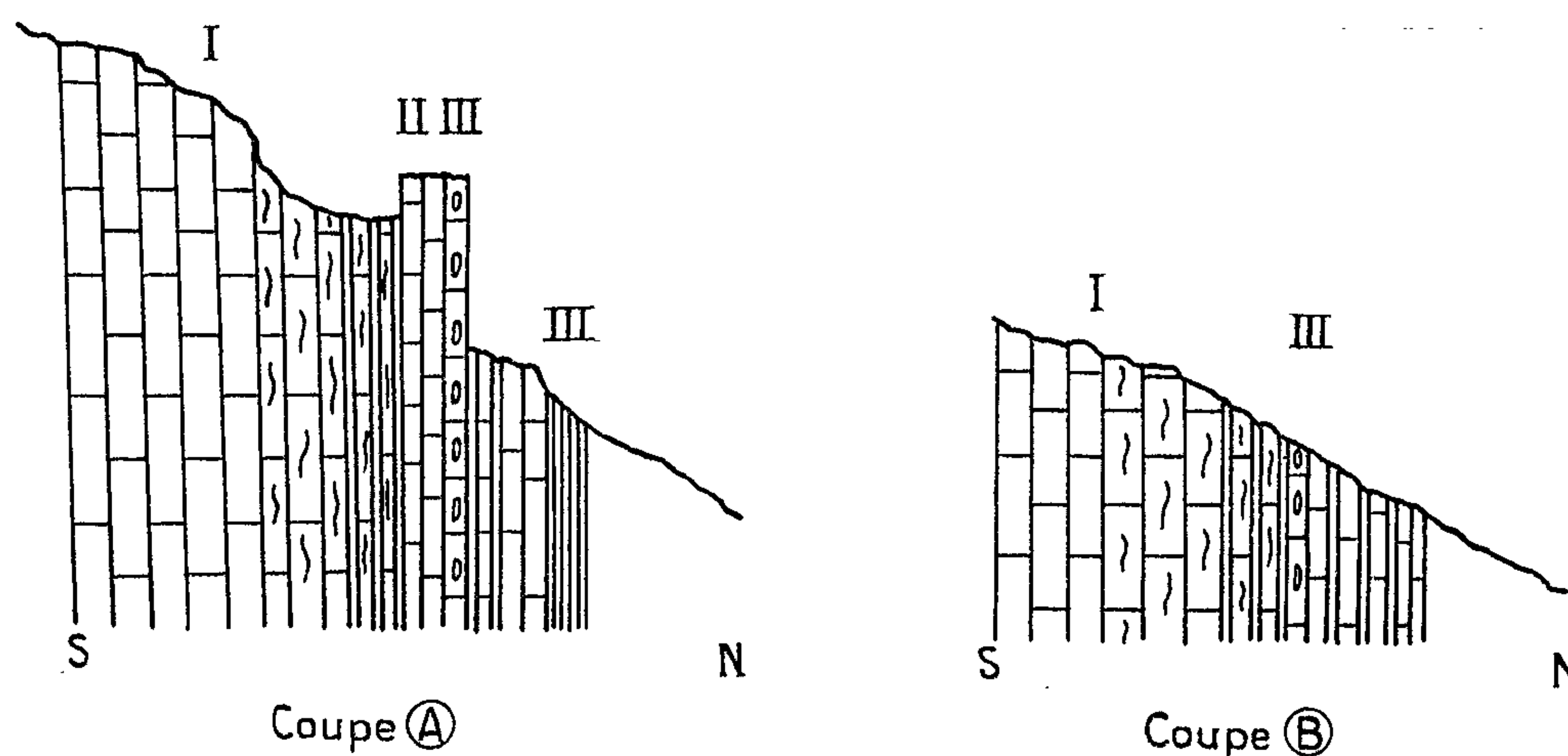


Fig. 2.

On est donc encore dans le Crétacé supérieur (Maestrichtien). Puis, brusquement, le faciès change et devient beaucoup plus calcaire, ce qui entraîne la formation d'un ressaut dans la topographie. Celui-ci forme la partie sud du « mur » du Bédat. Là, bien que les *Navarella* soient encore

abondantes à la base de ces calcaires, on constate la disparition des *Globotruncana*, ainsi qu'une forte réduction dans la taille des *Lagena*. Les Globigérines à test mince et les *Globorotalia* du groupe *compressa* vont apparaître progressivement.

On peut donc attribuer au Danien ces calcaires durs à Globigérines et considérer que la limite entre le Maestrichtien et le Danien se trouve au contact des marnes et des calcaires.

Notons que dans le prolongement de ces couches, plus à l'Ouest, de l'autre côté de l'Adour, la carrière du four à chaux d'Angoumé montre la même coupe : une barre calcaire danienne sur des marnes maestrichtiennes.

Encore plus au Nord, à Tercis, se trouve un vallon qui, descendant de la ferme Bayle vers l'Adour, va montrer des successions différentes à l'Est et à l'Ouest.

A l'Ouest, c'est-à-dire vers l'Adour, dans une petite carrière ouverte au pied de la face nord du « mur », on voit des calcaires à Lithothamniées, *Discocyclina seunesi*, *Operculina* cf. *heberti* et Planorbulines, avec de la glauconie et de la dolomite parfois abondante. Cette association semble caractériser le Paléocène moyen en Aquitaine. Ces couches alternent avec des bancs marneux à Globigérines, *Globorotalia* et débris de Discocyclines et d'Algues.

A l'Est, dans le chemin montant vers la ferme Subercamp, on va trouver ces mêmes calcaires à Discocyclines et Algues, directement au contact des formations marno-calcaires à *Lagena* et *Globotruncana* de l'Aturien.

Il y a donc disparition des couches daniennes.

Dans deux exploitations, récemment dégagées, un peu à l'Ouest de ce chemin, nous avons pu retrouver ce contact des formations du Paléocène à courbes alternées de calcaires à Discocyclines et algues et de marnes à *Globorotalia*, avec les marno-calcaires à *Lagena* de l'Aturien. Il se fait, à cet endroit, par l'intermédiaire d'un conglomérat remaniant les formations crétacées et contenant déjà des Discocyclines dans son ciment. Ce conglomérat, dur, dégagé par l'érosion des niveaux supérieurs plus argileux à *Globorotalia*, constitue à cet endroit la face nord du « mur » du Bédat.

L'étude des nannofossiles, effectuée par l'un de nous (L. L.), confirme ces résultats. Au-dessus des marnocalcaires du Crétacé supérieur à *Discolithus numerosus*, *Deflandrius intercisus*, etc. ([2]) on trouve, en effet, dans les couches marneuses intercalées entre les calcaires à Discocyclines : *Heliolithus Kleinpelli* ([3]) qui peut être considéré comme un excellent marqueur du Paléocène moyen en Aquitaine.

Tous ces faits nous permettent donc d'affirmer que dans cette région, à partir du Paléocène moyen, la série stratigraphique est transgressive et légèrement discordante sur les formations aturiennes et daniennes sous-

jacentes. Cela avait déjà été suggéré par J. Cuvillier (4) qui pensait que du Paléocène assez élevé (Thanétien ?) reposait directement sur le Danien.

Nous avons confirmé ces vues en montrant que le Paléocène moyen pouvait reposer, non seulement sur le Danien, mais aussi sur l'Aturien.

Nous voyons là la preuve de l'existence de mouvements tectoniques au début du Paléocène. Cette époque correspond donc à une phase importante de la formation de l'anticlinal de Tercis.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) DAGUIN, *L'Aquitaine occidentale*, Hermann, Paris, 1948.

(2) G. DEFLANDRE et CH. FERT, *Ann. Pal.*, 40, 1954, p. 117-176.

(3) F. R. SULLIVAN, *Univ. Calif. Geol. Sc.*, 44, n° 3, 1964, p. 163-228.

(4) J. CUVILLIER, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1943, p. 57-59.

(*Laboratoire de Géologie appliquée* et *Laboratoire de Micropaléontologie*, 191, *rue Saint-Jacques, Paris*, 5e.)

STRATIGRAPHIE. — *Présence de bois silicifié dans le Lias moyen du Maroc.* Note (*) de M. **Guy Arsicault**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Plusieurs gisements de bois silicifié, à structure bien conservée, ont été découverts dans la série calcaréo-marneuse du Lias moyen du Moyen Atlas (région d'Itzer). L'âge de l'un d'eux a pu être précisé grâce à la superposition de couches à *Hesperithyris renierii* Cat. var. *sinuosa* Dub. (Domérien).

C'est dans l'entaille de la piste d'Itzer à la maison forestière de Tanourdi que j'ai trouvé en place un tronc silicifié de faible diamètre (10 cm), au point 519,3-250,9 de la feuille Itzer-5.6. Ce bois est inclus dans un lit marneux jaune de 20 cm d'épaisseur compris entre deux bancs calcaires. Il est de couleur blanc-crayeux, incomplètement silicifié et, lorsqu'on cherche à le dégager, se fragmente en morceaux n'ayant pas plus de 10 cm de longueur sur 4 ou 5 cm d'épaisseur. Sa longueur visible est de 2 m. La structure microscopique est généralement bien observable; il s'agit d'un bois homoxylé à vaisseaux aréolés. Par endroits, la texture fibreuse du bois n'est conservée qu'en surface et la matière végétale à l'intérieur a été remplacée par de l'opale ou par une multitude de cristaux de quartz blanc, en oursins, jointifs ou non.

La série contenant le bois silicifié étant essentiellement constituée de calcaire marno-dolomitique jaune, je désignerai ce dernier, dans la suite de cette Note, par ses initiales : c. m. d. j. L'entaille de la piste permet d'observer de haut en bas :

— 2 m de c. m. d. j. feuilleté, à rameaux feuillés de Coniférales, tiges carbonisées, moulages externes de tiges;

— 0,40 m de c. m. d. j. compact;

— 1 m de c. m. d. j. présentant de nombreux trous correspondant à des moulages externes de fossiles divers, surtout des Lamellibranches. Ce niveau m'a fourni : *Hesperithyris renierii* Cat. var. *sinuosa* Dub. *H. renierii* var. *lata* Dub. *Pecten* sp. *Gervilleioperna* sp., autres Lamellibranches indéterminés, Polypiers isolés. Cette faune indique le Domérien;

— 12 m de c. m. d. j. alternant avec des marnes jaunes ou parfois vertes;

— 0,20 m de marnes jaunes contenant le bois silicifié décrit ci-dessus;

— 15 m de c. m. d. j. bien lité à petits interlits marneux et à concrétions siliceuses centimétriques ou décimétriques blanches, présentant parfois des géodes;

— 20 m de marnes rouges du Carixien supérieur.

Dans cette région, le Lias présente le « faciès d'Itzer » reconnu en 1936 par H. Termier ([1]), qui avait noté son caractère marneux et ses conditions de sédimentation très littorales. La présence de bois fossile vient confirmer ces faits. Une coupe du Lias à faciès d'Itzer a été levée au Nord du douar des Aït Oufella par G. Colo ([2]) en 1961. Bien qu'elle soit distante de 16 km du gisement à bois fossile de Tanourdi, on y retrouve les mêmes termes, notamment le niveau rouge du Carixien supérieur et le niveau à *Hesperithyris renierii* Cat. var. *sinuosa* Dub., où Colo signale d'ailleurs la présence de très nombreuses traces végétales. Dans le secteur compris entre

l'aguelmane Azigza et la maison forestière du Senoual, distants de 20 km, j'ai trouvé une dizaine de gisements de bois silicifié dans le Lias moyen, mais c'est seulement sur la piste de Tanourdi que je l'ai observé tout à fait en place. Sa présence est assez fréquente pour qu'il me paraisse utile de résumer les conditions de gisement le plus souvent rencontrées : alternance de bancs calcaires et de lits marneux plus minces, souvent jaunâtres et dolomitiques; parfois le calcaire est gris, peu dolomitique, plus franchement marin (Senoual); présence de concrétions siliceuses remarquables. Ce sont souvent ces dernières qui attirent l'attention et conduisent à rechercher le bois. Ce sont des masses de silice concrétionnée, blanches à la cassure, centimétriques ou décimétriques; elles ont une forme extérieure irrégulière, parfois l'allure d'un choux-fleur; elles présentent souvent des géodes à cristaux de quartz blanc dont certains sont isolés et bipyramidés. Enfin, quand il existe, le niveau de marnes rouges du Carixien supérieur constitue un point de repère stratigraphique utile. C'est au Nord du Senoual que j'ai trouvé le plus gros tronc (diamètre et longueur, 25 cm). Il gisait sur les marnes rouges du Trias, mais provenait sûrement d'un escarpement voisin de Lias moyen. La couleur de ces bois silicifiés est le plus souvent gris clair avec plusieurs teintes intermédiaires entre le blanc crayeux et le noir à odeur fétide (marécages côtiers ?). La structure microscopique est généralement bien conservée (bois homoxylé à vaisseaux aréolés).

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) H. Termier, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, 33, 1936, p. 780.

(2) G. Colo, *Ibid.*, 139, 1961, p. 80-81.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Rabat.*)

STRATIGRAPHIE. — *Position et âge de la bauxite karstique d'Ollières (Var). Présence de gastéropodes dans la bauxite de Mazaugues (Var).* Note (*) de MM. **Jean Nicolas** et **Michel Esterle**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une brèche calcaire post-urgonienne a été trouvée entre le mur et la bauxite d'Ollières. Une faune de gastéropodes a été découverte dans la bauxite de Mazaugues.

Tout autour du petit village d'Ollières, à 5 km environ au Nord de Saint-Maximin-la-Sainte-Baume (Var), affleure une formation bauxitique qui comble les poches d'une surface karstique. Ces affleurements ont été décrits par Collot (1887) (1) qui place les bauxites entre « le calcaire blanc qui termine le Jurassique » et le complexe Valdo-Fuvélien. Collot signale des grains de quartz à la partie supérieure de la bauxite et insiste sur son caractère siliceux. Cette description a été reprise par J. de Lapparent, dans son Mémoire (1930) (2). En 1949, L. Halm (3) signale que la bauxite siliceuse qu'on peut rencontrer dans le gisement d'Ollières présente des caractères très voisins des « flint-clays » américains. Cette bauxite était exploitée en carrières et en galeries jusqu'au mois de juillet 1964.

La présente Note aura plus particulièrement pour objet *l'étude du mur de la bauxite d'Ollières*. Les observations effectuées sur le terrain et dans la mine de Beauvillard montrent que la bauxite remplit les poches d'un calcaire blanc, légèrement dolomitique, karstique, d'âge portlandien, situé au-dessus des dolomies néo-jurassiques. Par endroits, de gros mamelons calcaires « émergent » des formations bauxitiques. (Nous englobons ici sous le nom de formation bauxitique, aussi bien les bauxites pisolithiques, que les bauxites siliceuses et les bauxites argileuses.) Le calcaire n'est généralement pas altéré en surface et le contact formation bauxitique-calcaire est particulièrement net, comme tranché au couteau. Parfois, cependant, le mur peut être imprégné de mouches de manganèse, et quelques boules ferrugineuses paraissent s'y accrocher. Jusqu'à présent, la bauxite d'Ollières était considérée comme reposant sur un mur portlandien, le toit de la formation étant valdo-fuvélien.

Dans la mine de Beauvillard, des observations nouvelles ont été réalisées qui *apportent des données intéressantes sur l'âge du mur des bauxites*. En effet, il apparaît que le calcaire karstique est bien portlandien, mais, entre le calcaire et la formation bauxitique, *on observe fréquemment l'existence d'une brèche*. Cette brèche est soudée au calcaire portlandien sur lequel elle repose. On a ainsi l'impression d'un passage continu entre le calcaire et la brèche. Dans cette dernière, des éléments anguleux baignent dans un ciment rougeâtre ou blanc. A côté de ces éléments anguleux, de taille très variée (de quelques décimètres à quelques millimètres), on note l'existence de petits pisolithes ferrugineux. Le ciment, ici, n'est pas bauxi-

tique comme cela a déjà été décrit (E. Roch, 1959) [4] et, les éléments anguleux qu'il englobe *ne sont pas d'âge portlandien*. En effet, le ciment est constitué par un calcaire finement cristallisé, rougi par de l'oxyde de fer, et qui contient un peu d'argile. Il renferme de nombreuses characées (oogones et tiges).

Les éléments anisométriques, anguleux, très mal calibrés, présents dans la brèche, sont hétérogènes. Les plus récents sont constitués par un calcaire graveleux à microfaune abondante, qui a été déterminée par G. Foury et A. Poignant, parmi laquelle on remarque : *Orbitolinopsis subkiliani* Moullade, *Orbitolinopsis elongatus* Moullade, *Orbitolinopsis flandrini* Moullade, *Dictyoconus cuvillieri* Foury, *Coskilolina sunnilandensis* Maync, *Orbitolina* sp., Petits Foraminifères, rares débris d'Entroques.

Cette faune est caractéristique de l'*Urgonien provençal.*

Ainsi, à Ollières, la formation bauxitique repose sur une brèche post-urgonienne. (L'étude des characées permettra peut-être de préciser cet âge.) Il semble qu'il s'agisse en Provence du mur bauxitique le plus récent qu'on ait signalé. Quoi qu'il en soit, *ce mur est allochtone*. Sa présence prouve d'une façon indiscutable *que le matériau bauxitique ne procède pas de la dissolution* sur place du mur. De plus, le matériau générateur de la bauxite d'Ollières est *également allochtone*; il a été transporté et piégé dans les poches karstiques après le dépôt de la brèche, comme l'avait montré E. Roch (1959) [4] pour d'autres formations bauxitiques. Il serait intéressant de préciser si d'autres brèches, du même âge, ne séparent pas, dans d'autres secteurs, le mur portlandien de la bauxite.

D'autre part, il est intéressant de signaler que nous avons mis en évidence, dans la carrière de la Société des Bauxites de France, à Mazaugues, l'existence d'une faune de petits gastéropodes et de débris de lamellibranches. Cette découverte a été réalisée dans l'extrémité est du grand front de taille de la carrière. La faune se trouvait située à 2,50 m au-dessous du toit calcaire turonien, *dans la bauxite exploitée*. Cette faune est actuellement en cours de détermination. Sa présence, en cet endroit, apporte évidemment des éléments nouveaux concernant le lieu et le mode de dépôt de cette bauxite. Ces éléments nouveaux feront l'objet d'une communication ultérieure.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) L. COLLOT, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (3), 15, 1887, p. 331-345.
(2) J. DE LAPPARENT, *Mém. Carte Géol. Fr.*, 18, 1930, 187 pages.
(3) L. HALM, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1856.
(4) E. ROCH, *Annales Hébert et Haug.* (Trav. Lab. Géol. Fac. Sc., Univ. de Paris), 1959.

(Laboratoire de Géologie appliquée de la Faculté des Sciences de Paris, 191, rue Saint-Jacques, 5e.)

TECTONIQUE. — *La faille de Villefort, portion cévenole d'une « dislocation Régordane »*. Note (*) de M. **Jean Pellet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Pressenti de longue date, le jeu horizontal de la dislocation de Villefort est confirmé par des repères dans les schistes métamorphiques. Mais il affecte de façons diverses des zones crustales de profondeurs différentes, actuellement affleurantes.

Dirigée Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est, la *faille de Villefort* recoupe les schistes cristallins des Cévennes et leurs plutons granitiques. Elle tronque le pluton du Mont Lozère de son extrémité orientale. Celui de la Borne représenterait cette extrémité déplacée vers le Nord d'une dizaine de kilomètres [1]. La cassure subméridienne s'amortit plus au Nord dans un ensemble « migmatique » affecté d'une torsion sigmoïde [2]. Faute de repères dans le Cristallophyllien, on perdait la trace de la fracture au sud du Mont Lozère. Le jeu horizontal demeurait lui-même contesté. Depuis 1951, l'étude de ce Cristallophyllien a permis d'en préciser des structures et d'y ébaucher une stratigraphie au Sud des deux plutons (pays de Verfeuil et Cézarenque). Cette Note résume les données ainsi acquises et leurs conséquences tectoniques.

La faille de Villefort est une manifestation cassante locale au long d'une « *dislocation Régordane* » [3] dépassant les limites des Cévennes. La bande subméridienne affectée par cette dislocation Régordane s'étend du « Plateau Central » au Nord jusqu'au bas Languedoc au Sud. La pénéplaine post-hercynienne y offre des vestiges disloqués à des altitudes décroissantes au Nord au Sud (de + 1300 à — 2 000 m). Les rejeux verticaux post-triasiques de la faille de Villefort ont le plus souvent un regard est.

La carte (*fig.* 1), où les épanchements volcaniques récents ne sont pas indiqués, montre :

1° les portions du domaine micaschisteux bordant au Sud les plutons et formant avec eux des ensembles raccordables;

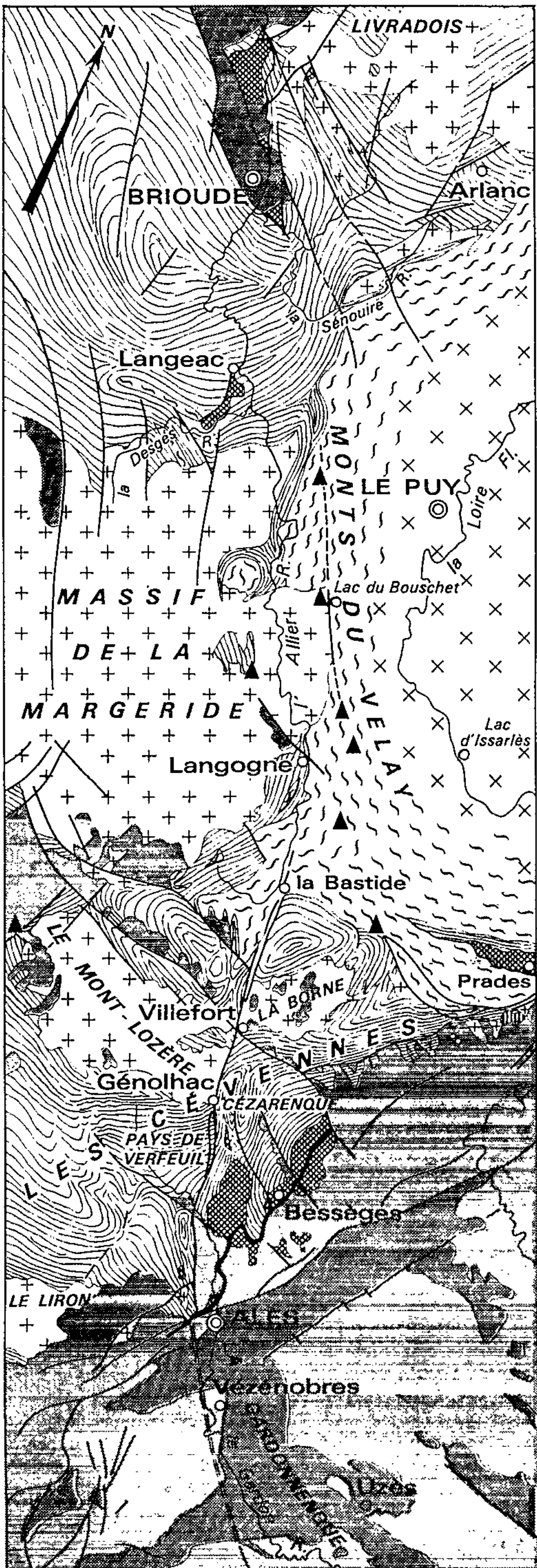
2° le faible décalage, par la fracture de Villefort, de la faille de Bessèges, discontinuité tangentielle croiseuse au jeu probablement postérieur [11];

3° la disparition de l'accident sous la couverture secondaire et tertiaire du Gard, un monoclinal de celle-ci suggérant un rejeu en profondeur [6].

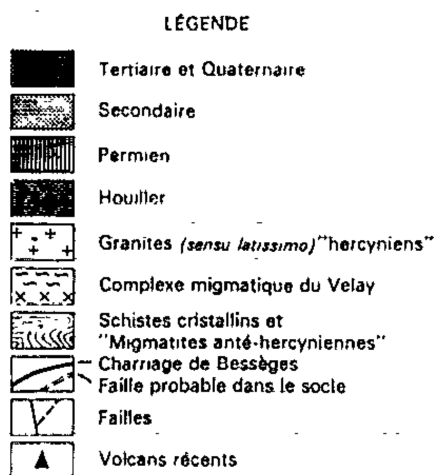
L'argument crucial en faveur du décrochement est fourni par la région de la Cézarenque et du pays de Verfeuil, dont l'esquisse structurale est donnée par la figure 2, avec un décalage de 11 à 11,5 km entre les deux lèvres, d'après les travaux de S. M. Shuaib [4], P. Lapadu-Hargues [5], J. Pellet [6], G. Roger [7] et P. Brouder [8].

Des mouvements verticaux post-stéphaniens et surtout post-triasiques sont certains. Inégaux et complexes, ils sont le fruit de réajustements

Fig. 1
SCHÉMA DE LA DISLOCATION REGORDANE



0 50 km.



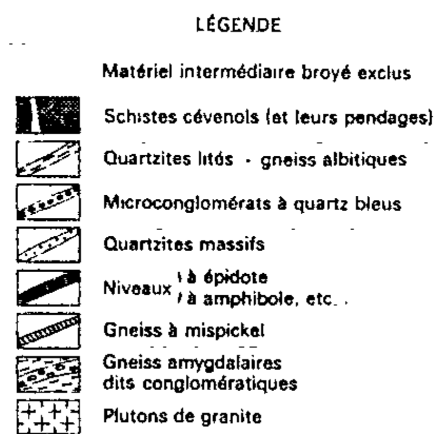
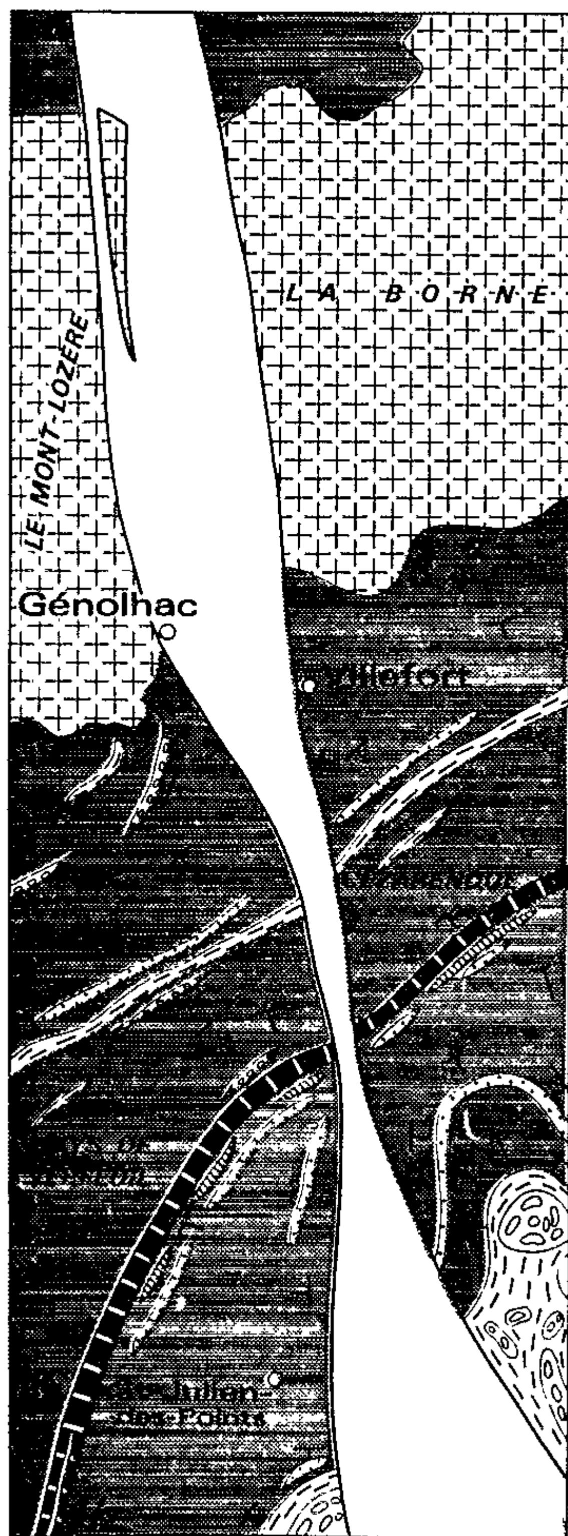


Fig. 2
SCHÉMA DE RACCORDEMENT



0 5 km

isostasiques. Mais la coupe méridienne révélant des contacts plutoniques s'évasant vers la profondeur interdit l'hypothèse d'un jeu vertical prédominant : le jeu majeur fut horizontal.

Le décrochement serait post-plutonique, mais de peu : en effet, un lambeau granitique laminé s'étire entre les deux plutons et offre localement des caractères syntectoniques; de plus, des filons du cortège granitique paraissent recouper l'accident de Villefort. Les plutons se sont mis en place avant le Stéphanien, à une date encore mal précisée: mais les arkoses triasiques sont le plus vieux témoignage de leur dénudation. L'antériorité presque certaine du décrochement subméridien par rapport au charriage (daté du Permien), qui croise l'accident de Villefort, date le jeu de celui-ci du Stéphanien au plus tard.

Une translation du bloc oriental vers le Nord peut s'être amortie par le plissement Est-Ouest du domaine migmatique septentrional [une phase de serrage post-stéphanienne est attestée à Prades (1), (5)]. Reste acquise la torsion en souplesse de l'anticlinorium gneissique autour d'un axe vertical localisable à la Bastide. Au-delà, le prolongement du tracé de l'accident délimite deux domaines cristallins différents : au Nord-Est, le pays migmatique du Velay; au Sud-Ouest, le pluton de la Margeride, de la famille de ceux du Lozère, de la Borne, etc. Plus au Nord, le « double virage » affectant le synclinorium de la Desge-Sénouire-Doulon (9) rappelle celui de la Bastide. De la Bastide à l'Auvergne, la dislocation a affecté des zones profondes, peut-être à l'état d'« infrastructure plastique », indurées après le jeu majeur, puis dénudées dès le Stéphanien.

Le tracé plus lointain peut, par le Livradois, atteindre la Limagne de Clermont, voire certaines fractures méridiennes du Nivernais.

Dans le « domaine raccordable », une série affectée d'un métamorphisme régional et d'une tectonique souple, quasi achevée avant les instrusions granitiques qui l'indurèrent, est décalée à l'emporte-pièce de façon rigide; des lambeaux intermédiaires laminés lardent l'accident : c'est une tectonique cassante de socle (10).

Au Sud du Gardon d'Alès, cette rigidité est moins évidente; laminages contemporains, puis effets de tectoniques postérieures compliquent le problème : cependant le style est localement souple.

Les séries à dominante phylliteuse ont été capables de plissements serrés et de renversements, tel le cas de la Cézarenque où les poussées vinrent du Sud-Est. Faut-il voir dans leur exagération la cause même du décrochement? Celui-ci est post-granitique — ou tardi-granitique — et le granite est tardi-tectonique (relativement aux phases souples antérieures). Les deux phases ne furent pas contemporaines, mais purent se succéder en un même cycle mécanique dans lequel la plutonisation apporte un facteur circonscrit de changement de style.

La tectonique souple dans les micaschistes est bloquée par l'induration post-plutonique, rendant localement seul possible un style cassant de

socle. Cependant, à plus grande distance (horizontale ou verticale) des plutons, une certaine tectonique souple peut persister et se compliquer.

Dans les gneiss du Nord, la tectonique d'infrastructure, au temps même du décrochement, montre que cette zone était alors encore très profondément située.

Depuis l'induration du Cristallin, les rejeux successifs entraînèrent partout des cassures franches, même (et surtout) dans les gneiss d'origine profonde. Le « volcanisme simique de plateaux » du Velay et du haut Allier jalonne une zone faible affectée de phases de détente, à l'inverse de la fraction cévenole « serrée » qui n'offre pas de traces basaltiques.

De la dislocation, ce qui affleure aujourd'hui entre Alès et l'Allier occupait, au temps du jeu majeur, des tranches de *profondeurs crustales* très différentes, croissantes vers le Nord, à savoir : celle de la couverture schisteuse à distance des plutons, celle du socle dans le « domaine induré » de ces plutons, et celle de l'infrastructure plastique pour ce qui affleure au Nord de la Bastide.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) G. Fabre, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 8, n° 53, (C. R., Collab., 1896), p. 73.

(2) H. Longchambon, *Carte géol. de la France au* 80 000e, feuille Largentière, 2e éd., 1939.

(3) Dans un travail sous presse, j'appelle dislocation Régordane cet accident continental, du nom de la voie antique de l'Auvergne à Saint-Gilles, qui la suit.

(4) S. M. Shuaib, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1951.

(5) P. Lapadu-Hargues, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1939; Thèse, in *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 46, n° 222, 1947.

(6) J. Pellet, Note inédite; *Revue Font-Vive*, n° 3, 1960; *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 61, n° 279 (sous presse).

(7) G. Roger, *Thèse*, Paris, 1962.

(8) P. Brouder, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 216.

(9) F.-H. Forestier, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 59, n° 271, 1964.

(10) Il est bon de noter que : faille d'Argentat; Sillon houiller et faille du Rouergue; dislocations Causses-Margeride offrent aussi tour à tour des portions de style cassant et de style infrastructural plastique du même type.

(11) E. Friedel et P. Pruvost, Rapport inédit *B. R. G. G.*, A 223, 1950.

(*Genolhac, Gard.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Pollution marine des rives de la région centrale de la mer Tyrrhénienne (baie de Naples) par les hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène.* Note (*) de MM. **Jacques Bourcart**, Membre de l'Académie et **Lucien Mallet.**

Les auteurs poursuivant leurs recherches sur la pollution par l'hydrocarburé cancérigène (benzo-3.4 pyrène), rapportent les résultats des prélèvements opérés en baie de Naples qui en révèlent la fréquence.

Comme complément aux recherches faites en Méditerranée française, nous rapportons les travaux exécutés en mer Tyrrhénienne dans la baie de Naples avec l'aide de la Stazione Zoologica et son annexe du Collège de France. Les prélèvements exécutés par dragages ou carottages ont été faits au cours des mois de janvier et février 1964.

La distribution des émissaires évacuateurs aux confins de Naples et ses environs transpose dans la baie une série de zones polluées qui ont rendu nécessaires un assez grand nombre de prélèvements depuis la région Ouest à partir du cap Misene et de Pozzuoli jusqu'à Pompéi et Castellamare di Stabia au Sud-Est. Comme complément, les îles d'Ischia et de Capri ont été analysées en quelques points.

L'industrie (hauts fourneaux, cimenteries, produits chimiques) fortement développée dans les régions de Pozzuoli, Nicida et Bagnoli, contribue à

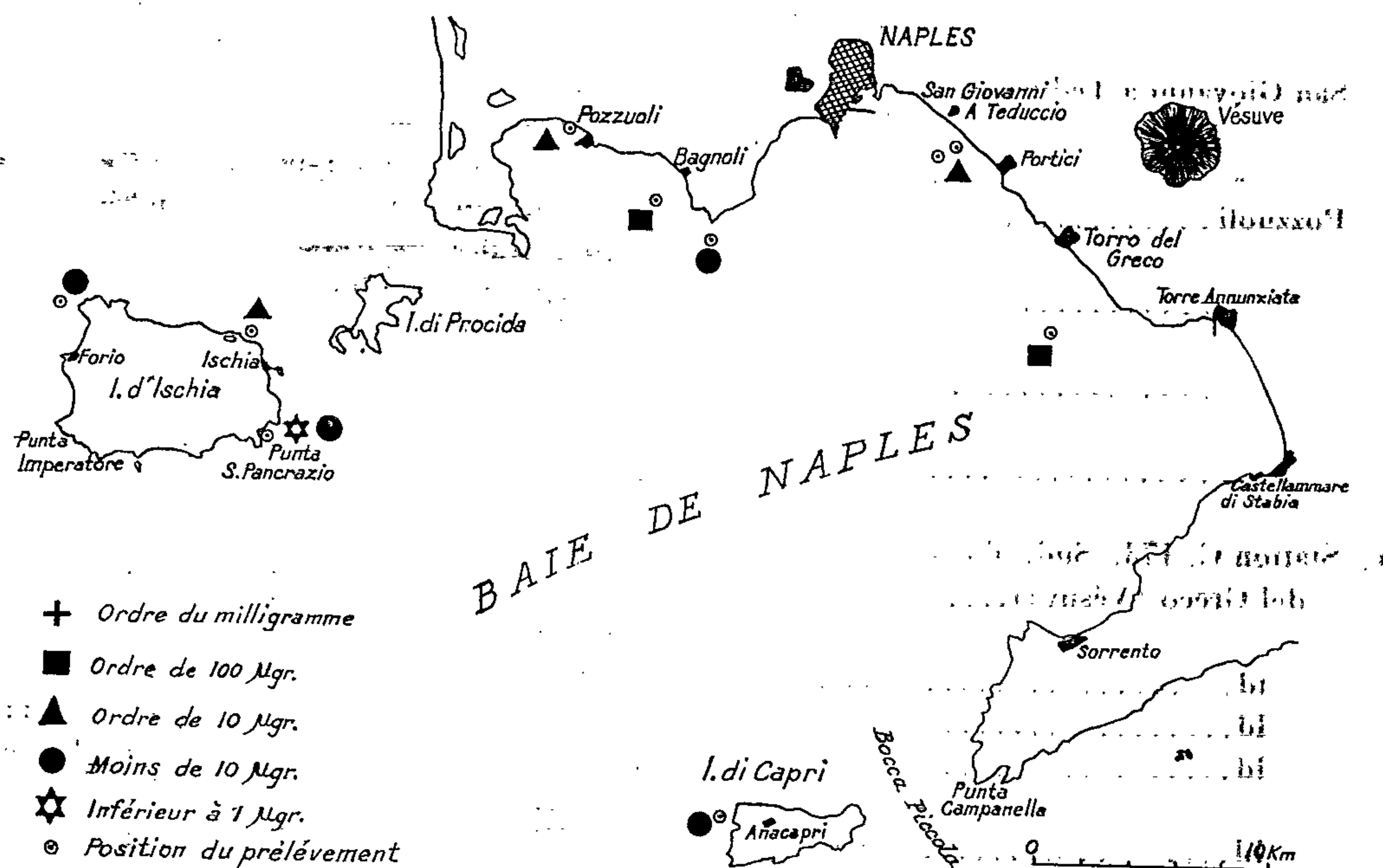


Fig. 1. — Teneurs en benzopyrènes des échantillons prélevés.

apporter dans la baie d'importants déchets. D'autre part, les sédiments de l'ensemble de la baie constitués par des terrains volcaniques encore

Récapitulation des dosages de benzo-3.4 pyrène effectués sur des échantillons provenant de la baie de Naples.

Provenance des échantillons.		Nature.	Date de prélèvement.	Dosage (µg par 100 g).	CO_3Ca (%).
1. Bagnoli, 300 m de la côte...	40 m	Vase noire	28-1-64	112,00	–
»	45	Vase noire peu sableuse	6-2-64	132,00	–
» , 300 m de la côte...	15	Gros sable et coquillage	28-1-64	102,7	8,30
»	25	Sable, cendres, débris de coquillages	6-2-64	20,5	10,75
		Sable et mâchefer, coquillages	»	303,0	–
»	45	Vase noire	»	253,0	8,93
»	Surface	Mélange planctonique	28-1-64	1,10	–
2. Trentaremi..............	2 m	»	30-1-65	1,75	–
» , station C. 98...	13	Gros sable et coquillages	30-1-64	0,75	3,00
3. San Giovanni a Teduccio...	65	Sable fin	28-1-64	6,15	–
Id., 2,5 km de la côte...	60	»	5-2-64	2,36	–
San Giovanni a Teduccio...	–	Sable vaseux	»	22,47	–
				22,00	–
Id., 1,5 km de la côte.....	23 m	Roches tendres	28-1-64	2,0	60
				0,94	39,01
San Giovanni a Teduccio...	30	Vase noire et débris végétaux	5-2-64	53,3	6,2
		Vase grise	5-2-64	31,6	8,05
» » ...	2	Mélange planctonique	28-1-64	2,12	–
Pozzuoli................	–	Coquilles de moules broyées	13-2-64	1,08	–
»	–	Corps de moules broyées	»	12,8	–
»	–	Coquilles de moules broyées	»	1,12	–
»	–	Corps de moules broyées	»	54,3	–
4. Station C. 173, Sud, Torre del Greco (Vésuve).....	–	Vase noire peu sableuse	10-2-64	95,8	–
Id..................	55 m	Sable peu vaseux	»	26,1	–
Id..................	55	Sable et vase noire	»	51,8	7,11
Id..................	55	Vase, coquillages sable grossier, gravier	»	3,42	35,70
Id..................	55	Vase noire et débris coquillages	10-2-64	70,31	–
Station C. 173...........	–	Mélange planctonique	»	60,7	–

Récapitulation des dosages de benzo-3.4 pyrène effectués sur des échantillons provenant de la baie de Naples (suite).

Provenance des échantillons.		Nature.	Date de prélèvement.	Dosage (μg par 100 g).	CO_3Ca (%).
5 A. Capri C. 596	Surface	Mélange planctonique	11-2-64	2,38	–
5 B. Capri, 1 000 m de la terre.	120 m	Sable vaseux	3-2-64	0,14	–
6 A. Ischia C. 246, Punta San Pancrazio	35	Algues	?	0,22	–
		Mollusque	?	0,24	–
Ischia C. 143, Punta Imperator	Surface	Mélange planctonique	?	1,65	–
6 B. Ischia, 600 m de la côte, Punta San Pancrazio	65 m	Sable peu vaseux	3-2-64	1,85	–
6 B. Ischia C. 246, Punta San Pancrazio	–	Sable vaseux	?	1,62	–
6 C. Porto d'Ischia	7 m	Vase noire peu sableuse	3-2-64	56,24	–
» »	–	Sable vaseux	»	34,60	–
» »	7 m	Sable vaseux	»	10,5	3,32
		Vase noire, Algues	»	22,0	5,40
» »	Surface	Mélange planctonique	5-2-64	0,61	–
Baie de Naples	–	Sardines	?	6,54	–

très instables, apportent par le ruissellement des éléments polluants spontanés qu'il était également intéressant de rechercher.

Les échantillons que nous soumettons ont été pour la plupart obtenus après carottages, ceux-ci pouvant porter jusqu'à 70 cm en profondeur. L'analyse granulométrique des échantillons des sédiments montre qu'il s'agit, soit de sables de différents diamètres depuis 1/10 de millimètre jusqu'à 50 μ. Les sables, d'une teinte généralement grisâtre, aussi bien ceux des fonds que ceux des rivages, donnent nettement l'impression d'être constitués par des cendres. D'autre part, à côté de débris coquilliers, on rencontre des fragments de pierre ponce et de scories confirmant l'impression de la présence de dépôts volcaniques et de substances organiques.

Nous soumettons l'ensemble des résultats de nos dosages en fonction des différents points de prélèvements sur la carte. Ce sont, d'une part les bancs côtiers de Pozzuoli où les moules sont très abondantes; vient ensuite Bagnoli où confine un émissaire de la ville; puis ensuite successivement, Trentaremi, San Giovanni a Teduccio, région où se trouve un autre évacuateur de la ville.

Les sondages ont porté entre 300 m et 2,500 km de la côte.

Après la station sud de Torre del Greco qui recueille dans ses vases, à la fois des mélanges de cendres et de scories, nous étudions l'île de Capri

à 1000 m de la terre et à 120 m de profondeur, puis nous passons à l'île d'Ischia qui est analysée d'une façon complète, les prélèvements portant spécialement sur le port et le pourtour de cette île.

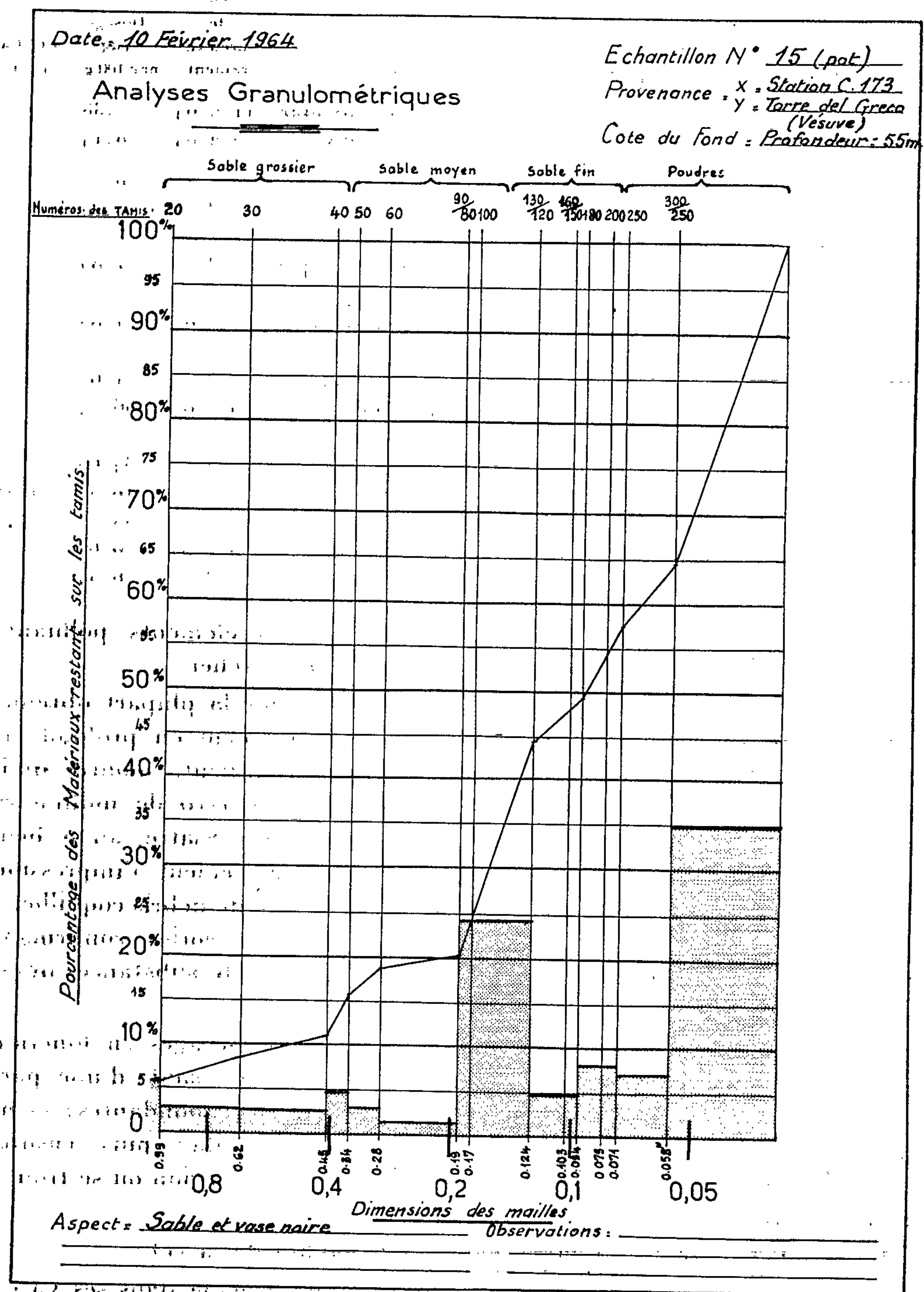


Fig. 2.

En conclusion, de l'ensemble de ces prélèvements, on constate que les pollutions sont très apparentes surtout pour la région de Pozzuoli et ses bancs de moules; pour Bagnoli où les taux de benzopyrène des vases sont

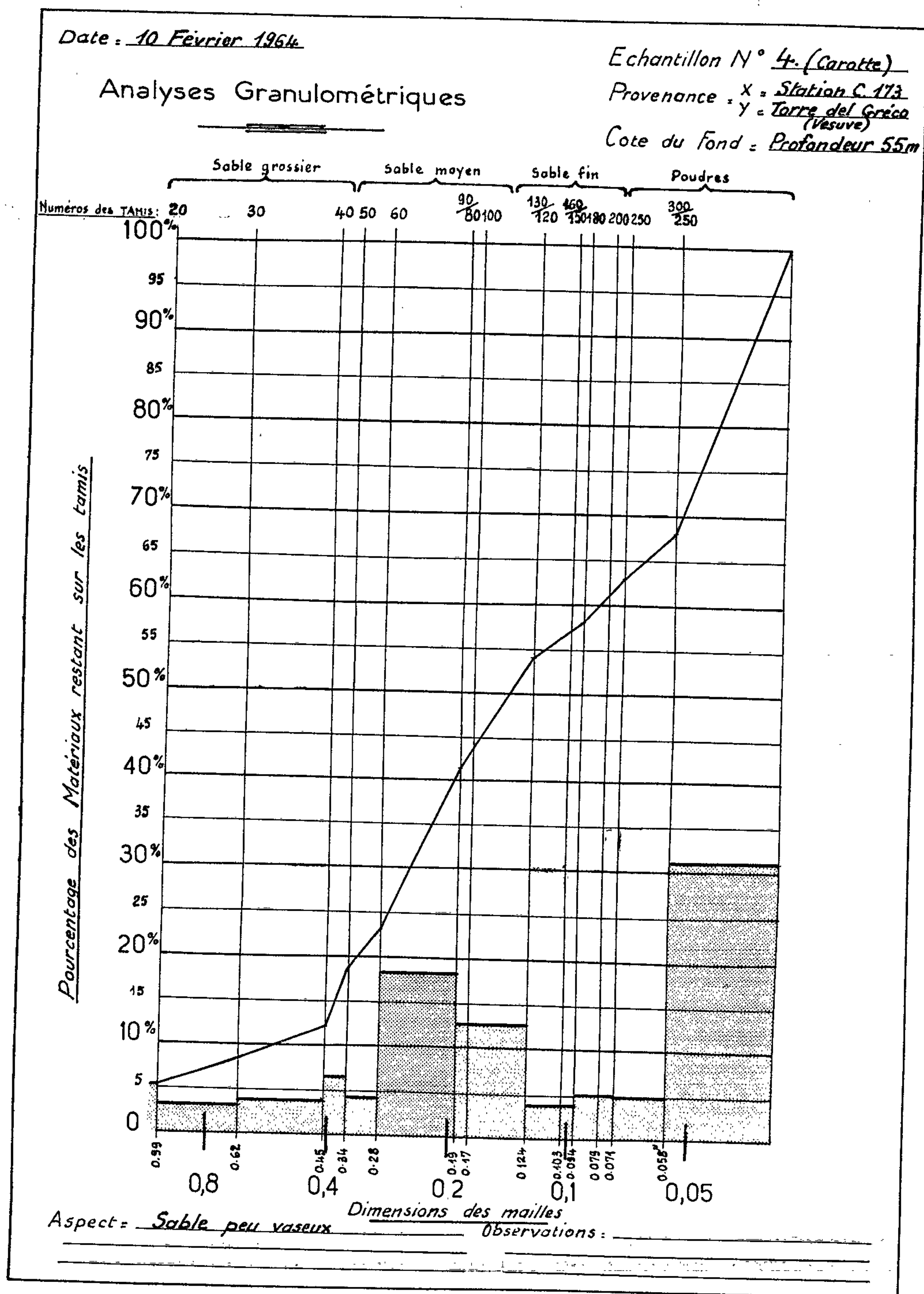


Fig. 3.

considérables. Dans le reste, en moyenne dans la région de San Giovanni, les taux sont moins élevés, mais s'élèvent de nouveau dans la région du Vésuve, Torre del Greco, Capri est très peu polluée. Par contre, Ischia, contaminée par le voisinage de Bagnoli, présente une pollution beaucoup plus importante.

A signaler enfin que nous avons fait prélever des sardines de la baie de Naples, sardines de consommation courante, et que ces poissons contenaient des quantités importantes de l'hydrocarbure cancérigène.

(*) Séance du 15 mars 1965.

(*Laboratoire des Ponts et Chaussées, Fatouville, Eure.*)

MYCOLOGIE. — *Sur le développement des périthèces chez les Diatrypacées.* Note (*) de Mme **Agnès Parguey-Leduc**, présentée par M. Roger Heim.

La structure du stroma et des périthèces chez les Diatrypacées a été décrite depuis fort longtemps par Fuisting, 1867 [1] et Ruhland, 1900 [2]. Mais, comme le fait remarquer Luttrell [3], le développement de leurs périthèces est encore mal connu : on sait seulement qu'il s'agit d'ascothécies (*sensu* M. Chadefaud), du type ascohyménial. C'est pourquoi nous avons pensé qu'il serait intéressant d'en suivre l'évolution chez quelques genres de Diatrypacées.

On sait que le *stroma* des Diatrypales est composé de deux parties bien distinctes : un *ectostroma* conidifère et un *entostroma* où se différencient les ébauches des périthèces. Chez *Eutypella coryli* E. et E, représenté par la figure 1, l'ectostroma (*Ect*) est typique, érumpent, nettement délimité, de structure comparable aux stromas de certains *Nectria* par exemple. Entre un mince plancher (*pl*), paraplectenchymateux et lacuneux, et un tectum (*t*) de même nature, il est essentiellement formé d'une masse lenticulaire d'un tissu fondamental, subdivisé lui-même en deux parties : une partie inférieure (*fi*), sans orientation définie, et une partie supérieure (*fs*), où les cellules sont, au contraire, disposées en files verticales palissadiques. A la surface, le tectum est conidifère : il porte une couche de conidiophores.

L'*entostroma* (*Ent*), au contraire, est très peu différencié. Il est constitué par des filaments mycéliens lâchement entremêlés, enserrant encore quelques restes des cellules de l'hôte (*th*). Dans l'entostroma se différencient les ébauches des ascothécies (*as*). La structure de ces deux parties stromatiques est donc bien dissemblable, et il semble même que leur valeur morphologique puisse être différente.

Chez les *Eutypa*, par contre, le stroma, également érumpent, est diffus et peu délimité par rapport aux tissus de l'hôte. Sa couche externe est noire, du fait que les tissus de l'hôte brunissent au contact du mycélium.

En ce qui concerne les ébauches des périthèces (= ascothécies) nous avons observé trois types différents :

1° Chez les *Eutypa*, la plus jeune ébauche que nous ayons trouvée est un glomérule (*fig.* 2), limité par une mince enveloppe (*p*), qui est formée d'hyphes distinctes et qui deviendra ensuite la paroi ascothéciale. A l'intérieur, le centre fertile est constitué par un plexus (*px*), composé de filaments grêles ramifiés, anastomosés de nombreuses fois et en continuité avec les hyphes de l'enveloppe. Au milieu de ce réseau, se développe le jeune appareil sporophytique (*sp*) qui, à ce stade, se présente sous la forme d'une hyphe de Woronin pelotonnée. Cette structure, observée chez plusieurs *Eutypa*, n'est pas sans rappeler celle de très jeunes ébauches

d'apothécies de certains des Lichens de l'ordre des Lécanorales. Dans celles-ci, en effet, d'après Mme M. A. Letrouit-Galinou ([4]), les pelotons ascogoniaux se développent également dans un « réseau paraphysoïde », qui est comparable au plexus observé chez les *Eutypa*, et semblablement entouré d'une enveloppe. Ultérieurement, le centre fertile ne subit que peu de modifications : l'hyphe de Woronin se morcèle en grandes cellules, généralement binucléées. Par contre, la paroi ascothéciale se développe

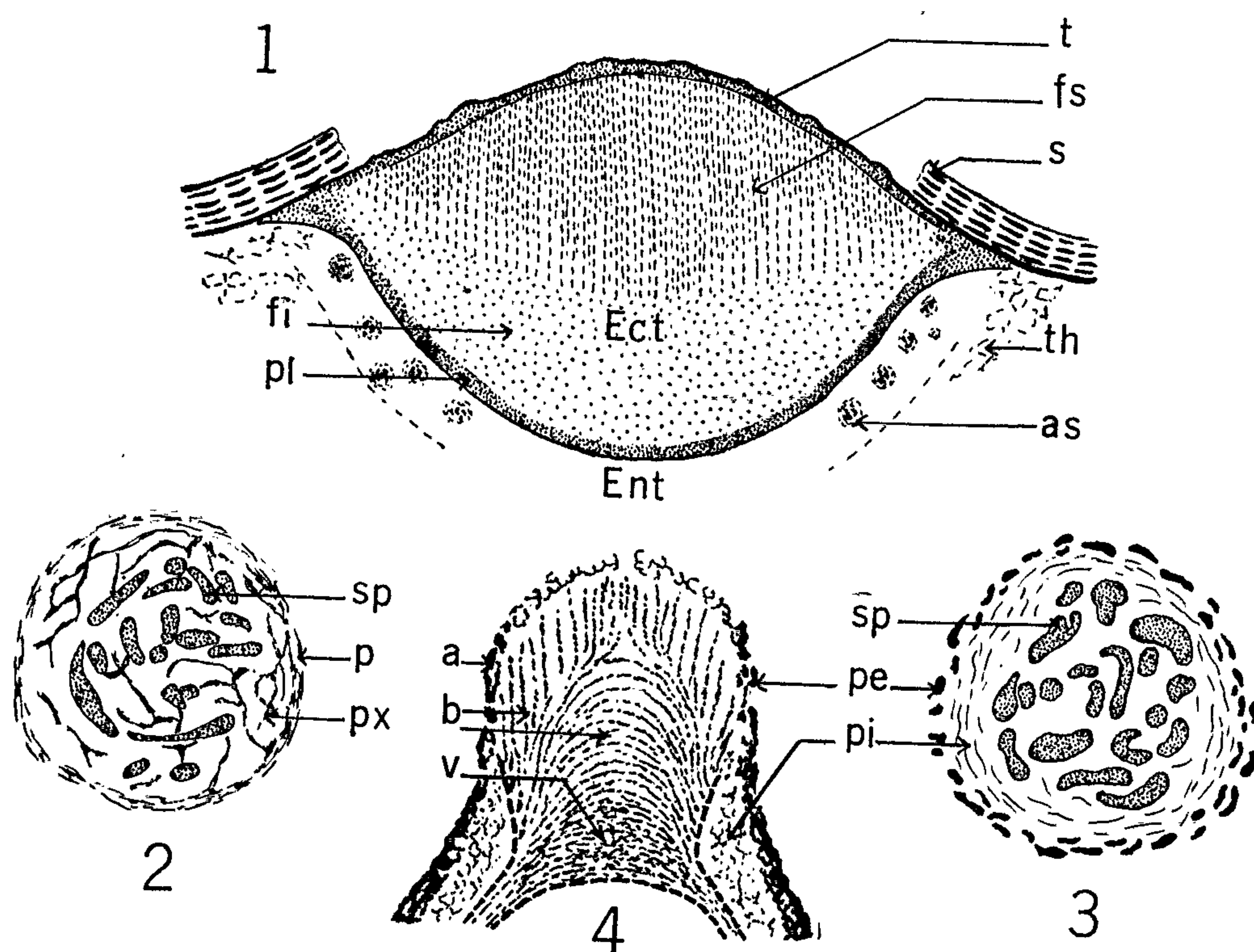


Fig. 1 à 4. — Stroma et ébauches d'ascothécies de Diatrypacées.

Fig. 1. — *Eutypella coryli* : stroma. *Ect.* ectostroma; *pl*, plancher; *t*, tectum; *fi*, masse fondamentale inférieure; *fs*, masse fondamentale supérieure; *Ent*, entostroma; *as*, ébauche d'ascothécie; *th*, tissus de l'hôte; *s*, suber de l'hôte.

Fig. 2. — Ébauche d'ascothécie chez un *Eutypa*.
p, paroi; *px*, plexus; *sp*, appareil sporophytique.

Fig. 3. — Ébauche d'ascothécie chez un *Diatrype* (non déterminé).
pe, paroi externe; *pi*, paroi interne; *sp*, appareil sporophytique.

Fig. 4. — *Eutypa*; col d'une ascothécie (schéma).
a et *b*, manchons externe et interne; *v*, voûte de la cavité périthéciale.

nettement et se différencie : il se forme une paroi interne épaisse, composée de filaments mycéliens hyalins, concentriques, et une paroi externe, plus mince et sombre.

Au sommet, ces parois sont remplacées par l'ébauche du col (*fig.* 4), composée de deux manchons concentriques : un manchon externe (*a*) qui, mince, sombre et fermé au sommet, est une excroissance de la paroi externe,

et un manchon de tissu interne (*b*), formé d'hyphes hyalines, émanant des bords de la paroi interne : des hyphes périphériques dressées; des hyphes intermédiaires inclinées, puis incurvées vers l'axe du col, où leurs extrémités se croisent; enfin des hyphes basilaires qui, encore plus fortement inclinées, s'enchevêtrent pour former une voûte continue (ν) au-dessus de la cavité périthéciale.

Le canal ostiolaire se forme par écartement et rupture de ces hyphes dont les extrémités rompues produisent des périphyses. Sa formation débute au sommet du col, où l'ostiole perce le manchon externe. Elle progresse ensuite vers le bas. L'appareil sporophytique et le réseau se tassent sur le fond de la cavité périthéciale; des paraphyses vraies ascendantes, prennent naissance à partir de ce fond, ou du réseau, tandis que l'appareil sporophytique engendre les asques.

2° Chez le *Cryptosphæria eunonia* (Fries) Nitschke, les plus jeunes ébauches possèdent également une enveloppe de filaments recouvrants, mais au centre la cavité est occupée uniquement par l'appareil sporophytique (= hyphe de Woronin) pelotonné, et aucune trace de plexus n'est alors visible. Celui-ci n'apparaît que plus tardivement, entre les éléments de l'appareil sporophytique, qui s'écartent pour lui faire face.

3° Chez le *Diatrype* (indéterminé) auquel se rapporte la figure 3, les ébauches d'ascothécies possèdent chacune une enveloppe formée de deux couches nettement différenciées : une couche externe discontinue (*pe*), peu épaisse et pigmentée, et une couche interne (*pi*), plus épaisse et beaucoup plus claire. La cavité centrale est occupée par l'hyphe de Woronin (*sp*), mais, contrairement aux deux cas précédents, à aucun moment n'y apparaît un plexus, même pas à la fin du développement. Il en va de même chez l'*Eutypella coryli*. Chez ces deux espèces, on se trouve ainsi en présence d'un type d'ébauche ascothéciale tout à fait semblable à celui des *Xylaria*, ce qui souligne la parenté possible, admise d'ailleurs par divers auteurs, entre les Diatrypales et les Xylariales, qui, les unes et les autres, ont au sommet de leurs asques un appareil apical à anneau amyloïde (M. Chadefaud, 1957 et 1960) [(5), (6)].

Le développement des périthèces des Diatrypacées est donc particulièrement intéressant et remarquable puisque, dans cette famille, on voit s'enchaîner trois types distincts d'ébauches ascothéciales : un type avec enveloppe et plexus interne, celui-ci très précocement formé et connecté à l'enveloppe (*Eutypa*); un type intermédiaire analogue, mais dans lequel le plexus ne se développe que tardivement (*Cryptosphæria eunonia*); un type sans plexus (*Diatrype* sp. et *Eutypella coryli*).

Le premier de ces types fait très curieusement penser à celui que présentent les ébauches des apothécies de beaucoup de Lécanorales et des divers autres Discomycètes. Il en diffère toutefois par son mode de développement, au cours duquel le plexus (*px*) paraît se développer après

l'enveloppe et à partir de celle-ci, au lieu de se former en premier lieu. Le troisième type est, au contraire, très proche de celui des Xylariales, auxquelles les Diatrypales paraissent bien apparentées. Cela laisse entrevoir que les ascothécies des Diatrypales et des Xylariales ont pu dériver d'un type ancestral comparable à celui des apothécies de certains Discomycètes.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) W. Fuisting, *Bot. Z.*, 25, 1867, 16 pages.

(2) W. Ruhland, *Hedwigia*, 39, 1900, p. 1-79.

(3) E. S. Luttrell, *The University of Missouri Studies*, n° 3, 1951, 120 pages.

(4) M. A. Letrouit-Galinou, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3456.

(5) M. Chadefaud, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1813.

(6) M. Chadefaud, *Traité de Botanique* (de M. Chadefaud et L. Emberger), Masson, Paris, I, 1960, 1018 pages.

(Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Les types stomatiques et la classification des Ombellifères.* Note (*) de M. **Michel Guyot**, présentée par M. René Souèges.

L'étude d'épidermes foliaires prélevés sur des plantes vivantes et des échantillons d'herbier a permis de reconnaître chez les Ombellifères les différents types de stomates décrits chez les Dicotylédones. La répartition de ces types stomatiques, à l'intérieur de la famille, permet de définir les mêmes tribus que celles obtenues en utilisant la forme du pollen comme critère taxinomique.

Les stomates des Dicotylédones sont habituellement classés à l'état adulte en quatre types, d'après la disposition des cellules épidermiques voisines du stomate par rapport aux cellules de garde [Vesque (1), Metcalfe et Chalk (2), Boureau (3)]. On distingue ainsi :

a. le type *anomocytique* ou renonculacé : les cellules voisines du stomate ne présentent aucun caractère distinctif;

b. le type *anisocytique* ou crucifère : le stomate est entouré de trois cellules dont l'une est nettement plus petite que les deux autres;

c. le type *paracytique* ou rubiacé : le stomate est entouré de deux cellules disposées parallèlement à l'ostiole;

d. le type *diacytique* ou caryophyllacé : les deux cellules qui entourent le stomate ont leur paroi commune perpendiculaire à l'ostiole.

Au cours de l'étude expérimentale que nous avons entreprise sur le développement des stomates (4), nous avons recherché, parmi les plantes dont nous disposions, des représentants de ces différents types stomatiques. Dans ce but, nous avons observé l'épiderme inférieur des feuilles de très nombreuses espèces appartenant aux familles les plus diverses. La famille des Ombellifères a rapidement retenu notre attention par la variété des types stomatiques qui y sont représentés. Nous en avons réalisé une étude approfondie de ce point de vue, en étudiant les stomates de plus de 80 genres à partir de matériel vivant emprunté à la flore locale ou au jardin botanique du Muséum et d'échantillons secs provenant des collections du Muséum ou d'herbiers de la Faculté des Sciences de Poitiers.

En plus des stomates anomocytiques et paracytiques signalés par Metcalfe et Chalk (2) dans cette famille, nous avons observé des stomates anisocytiques et des stomates diacytiques. *Ainsi on rencontre, chez les Ombellifères, les divers types stomatiques des Dicotylédones.*

Nous avons d'ailleurs pu établir certaines distinctions à l'intérieur de ces types et reconnaître, par exemple, des stomates paracytiques entourés de quatre cellules (*Eryngium bromeliæfolium*) et des stomates paracytiques entourés de deux cellules seulement (*Hydrocotyle vulgaris*) (*fig.* 1 et 2).

Le type stomatique peut n'être pas rigoureusement homogène chez certaines espèces et nous avons pu noter l'existence de stomates typi-

quement diacytiques à côté de stomates anisocytiques ou anomocytiques dans les genres *Apium*, *Æthusa*, *Anthriscus*, *Capnophyllum*, *Bifora*, *Margotia*, etc. (*fig.* 3); par ailleurs, l'orientation plus ou moins oblique de l'ostiole par rapport aux cellules compagnes dans les genres *Ægopodium*, *Peucedanum*, *Selinum*, etc. (*fig.* 4) aboutit à des formes de stomates intermédiaires entre les types diacytique et paracytique à deux cellules. Enfin, il est difficile parfois de distinguer clairement les stomates de type anisocytique des stomates de type anomocytique, lorsque des recloisonnements consécutifs à la formation du stomate augmentent le nombre des cellules épidermiques voisines et masquent son mode de formation, ou lorsque la cellule mère du stomate se forme après deux divisions seulement de la cellule initiale ou méristémoïde, ce qui aboutit à un type anisocytique simplifié.

TABLEAU I.

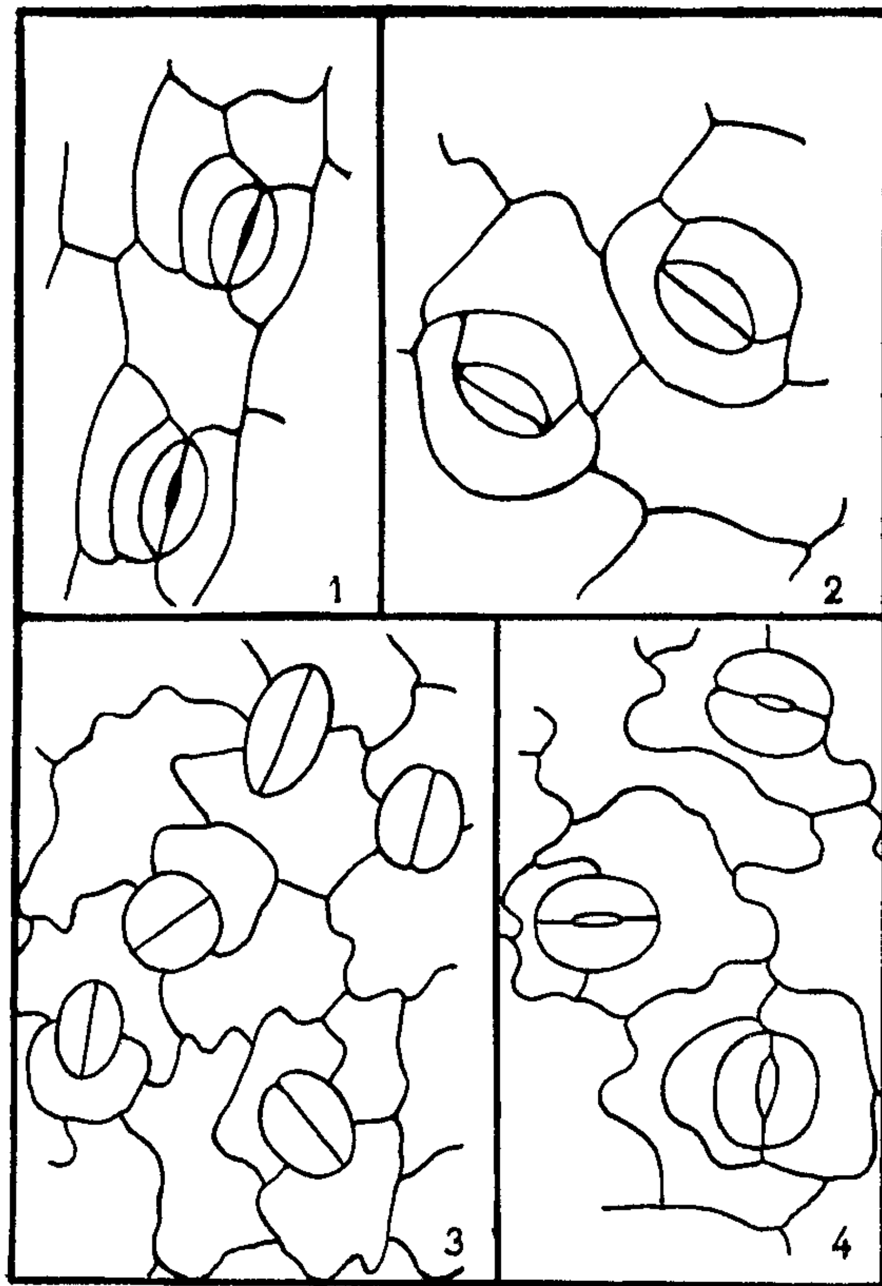
Répartition des tribus de la famille des Ombellifères en fonction de leurs types stomatiques.

Tribus à stomates anomocytiques et anisocytiques.	Tribus à stomates paracytiques.	Tribus à stomates diacytiques.
Azorellinées	Hydrocotylées	
Saniculées	Xanthosiées	
Éryngiées (pro parte)	Éryngiées (pro parte)	
Smyrniées		
Molopospermées		
Coniées		
Hétéromorphées	....	*Ptychotis*, *Cnidium*
Æthusées		
Œnanthées		
Cachrydées		Cryptotaeniées
Héracléées		Pimpinellées
Angélicées		Turgéniées
Peucédanées		
Pastinacées		
Tordylinées		
Bupleurées		
Endressiées		
Carum	....	Amminées
Échinophorées		
Conopodium, *Athamanta*, *Myrrhis*	....	Scandicinées
Astydamiées		Lagoéciées
Capnophyllées		Torilinées
Coriandrées		Caucalidées
Thapsiées		Daucées
Laserpitiées		Orlayées

Dans ces deux derniers cas, l'aspect du stomate adulte est anomocytique alors que son développement se rapproche du type anisocytique. Nous avons donc été contraint de grouper ensemble les plantes présentant des stomates anomocytiques et celles présentant des stomates anisocytiques, puisque nous n'avons pas pu réaliser toutes les études de développement qui auraient été souhaitables.

Dans le tableau I. nous avons classé, d'après leur type stomatique, les plantes que nous avons étudiées.

Les tribus indiquées sont celles que Mme Cerceau-Larrival a définies en se fondant sur la morphologie des plantules et des grains de pollen ([5]). Nous remarquons que ces tribus sont également homogènes par leur type



Portions d'épiderme de la face inférieure de feuilles de diverses espèces d'Ombellifères. (G × 400.)

Fig. 1. — Stomates paracytiques de l'*Eryngium bromeliæfolium*. Chaque stomate est typiquement entouré de quatre cellules épidermiques.

Fig. 2. — Stomates paracytiques de l'*Hydrocotyle vulgaris*. Le stomate est au contact de deux cellules épidermiques seulement.

Fig. 3. — Stomates de l'*Apium graveolens*. Le stomate en bas à gauche est nettement diacytique; celui de droite peut être pris pour anisocytique; les autres ont un aspect anomocytique.

Fig. 4. — Stomates paracytiques et diacytiques de l'*Ægopodium podagraria*. Le stomate du haut présente un type intermédiaire.

stomatique à l'exception de celles des Éryngiées, des Hétéromorphées, des Amminées, des Scandicinées. En réalité, ces exceptions confirment la valeur de la classification de M[me] Cerceau-Larrival.

En effet, d'après les travaux de cet auteur, la morphologie du pollen permet de reconnaître à l'intérieur de la tribu des Éryngiées deux groupes qui correspondent aux séries européenne et américaine, également distinctes par leurs stomates; le pollen subrectangulaire du genre *Ptycholis* et de certaines espèces de *Cnidium*, interdit de les placer normalement dans la tribu des Hétéromorphées à pollen ovale, ce qui est confirmé par les différences de types stomatiques; inversement le genre *Carum*, à pollen ovale, doit être retiré de la tribu des Amminées à pollen subrectangulaire, dont il se distingue également par ses stomates non diacytiques.

Seule l'hétérogénéité de la tribu des Scandicinées ne pouvait être prévue par l'étude du pollen; cette tribu doit donc être subdivisée, si l'on tient compte des stomates diacytiques du genre *Scandix*, nettement différents des stomates anomocytiques et anisocytiques des genres *Conopodium*, *Athamanta*, *Myrrhis*.

Il existe donc, entre le type stomatique et le type pollinique, une corrélation qui est, par ailleurs, particulièrement nette chez *les tribus à stomates diacytiques*, lesquelles, en dehors des Cryptotæniées à pollen ovale, *possèdent toutes un pollen subrectangulaire ou équatorialo-constricté* (Turgéniées).

On peut, par conséquent, accorder au type stomatique, une valeur taxinomique certaine, conformément à l'opinion déjà ancienne de Vesque (6). Les subdivisions systématiques fondées sur le type stomatique sont, en effet, comparables à celles fondées sur le type pollinique. Cette concordance confirme l'existence entre ces deux caractères d'une certaine corrélation qui n'a rien de surprenant, puisqu'il s'agit, dans les deux cas, de particularités d'ordre cellulaire, en quelque sorte fondamental, indépendant en tout cas de la morphologie générale du végétal.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) J. Vesque, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 36, 1889, p. XLI-LXXXIX.

(2) C. R. Metcalfe et L. Chalk, *Anatomy of the Dicotyledons*, Oxford, 1957.

(3) E. Boureau, *Anatomie végétale*, I, P. U. F., Paris, 1954.

(4) M. Guyot, *C. R. Soc. Biol.*, 158, n[os] 8-9, 1964, p. 1722-1723.

(5) Cerceau-Larrival, *Mém. Mus. Hist. Nat.*, nouv. série, B, Bot., 14, 1962, p. 1-166, 26 planches.

(6) J. Vesque, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 7e série, 1, 1885, p. 183-360.

(*Laboratoire de Morphologie végétale expérimentale,*
Faculté des Sciences de Poitiers,
Station Biologique de Beau-Site.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la signification morphologique de la paracorolle des* Narcissus. Note de M. **Michel Guédès**, présentée par M. René Souèges.

La paracorolle correspond aux régions inférieures des six lames antérieures des six tépales, ici très nettement diplophylles, comme l'étamine.

L'interprétation de la paracorolle des *Narcissus* a fait l'objet nombreuses hypothèses (1). On sait qu'elle n'est pas de même nature que la coupe staminale des *Pancratiæ*, simple dépendance des filets staminaux, et qu'elle dépend des pièces du périgone (2). Elle est munie de faisceaux inversés (bois dirigé en dehors), raccordés à ceux des tépales [(2), (3)]. Chez le *Narcissus pseudo-narcissus* L., dans de nombreuses formes, elle présente au sommet *douze lobes*, de telle façon qu'à chaque tépale est opposé un couple de lobes séparés par une encoche profonde, le couple voisin étant lui séparé du premier par une encoche plus légère (4). Cette disposition est évidemment obscurcie dans les formes à paracorolle plus ou moins laciniée à l'apex. Les encoches les plus faibles peuvent aussi manquer.

Dans les variétés doubles, déjà décrites par de nombreux auteurs [Morren, Gay (4), Moreau (1)] les six étamines sont plus où moins « tépalisées ». Il se forme à leurs dépens un second périgone muni de sa paracorolle; d'autres « étages » périgoniaux peuvent aussi apparaître, le style peut être pétaloïde, des adhérences anarchiques peuvent se produire dans la fleur.

Une étude détaillée des fleurs doubles des *N. tazetta* L. et *N. pseudo-narcissus* a été faite par Čelakovský (5) qui a bien noté l'identité entre la structure du tépale et de l'étamine, et vu que la paracorolle correspond à des dépendances des six tépales. Celles-ci, pour un tépale donné, correspondent à l'union en avant de deux lobes involutés de sa lame principale. Cependant l'auteur ne semble pas avoir compris la signification de la partie de l'anthère située en-dessous de l'insertion du filet ni le rapport des lobes qui viennent d'être mentionnés avec les sacs polliniques internes. Il a remarqué l'analogie avec les dispositions diplophylles décrites précédemment par lui dans d'autres étamines pétaloïdes, mais on sait qu'il n'est pas arrivé à une interprétation définitive de la morphologie diplophylle. C'est à Heinricher et surtout à Baum et Leinfellner, ces derniers utilisant les observations de Troll sur la feuille végétative diplophylle, qu'on doit l'interprétation de cette structure dans le cas de l'étamine.

La valeur morphologique de la paracorolle n'étant guère précisée par les auteurs récents, et l'interprétation de Baum et Leinfellner n'ayant pas rencontré beaucoup d'adeptes, il n'est peut-être pas inutile de revenir

sur ce sujet. A. Arber ([3]) a étudié elle aussi des fleurs doubles de *Narcissus*, et remarqué l'analogie entre le tépale muni de son segment de paracorolle et une feuille diplophylle (« *double-bladed* »), mais n'a nullement signalé les rapports entre cette structure et celle de l'étamine.

Nous avons examiné des fleurs de variétés doubles des *N. pseudo-narcissus* et *N. incomparabilis* L. Nous reviendrons ultérieurement avec plus de détails sur ces quelques observations, dont nous signalons les résultats :

— Au cours de la « tépalisation » d'une étamine normale (*fig.* 9), on observe un élargissement du filet, qui est de moins en moins longuement uni au tube du périgone, ainsi que du connectif. La région de l'anthère située sous l'insertion du filet est pétalisée la première, formant deux poches dont les marges sont encore pollinifères (*fig.* 1 et 2), et les parois sont *colorées en jaune sombre comme la paracorolle* des variétés étudiées.

— L'élargissement du dos de l'étamine est de plus en plus important, les poches se réduisent. Il est clair que les sacs poilliniques internes (antérieurs) sont portés par une lame antérieure à faisceaux inversés (*fig.* 3, coupe).

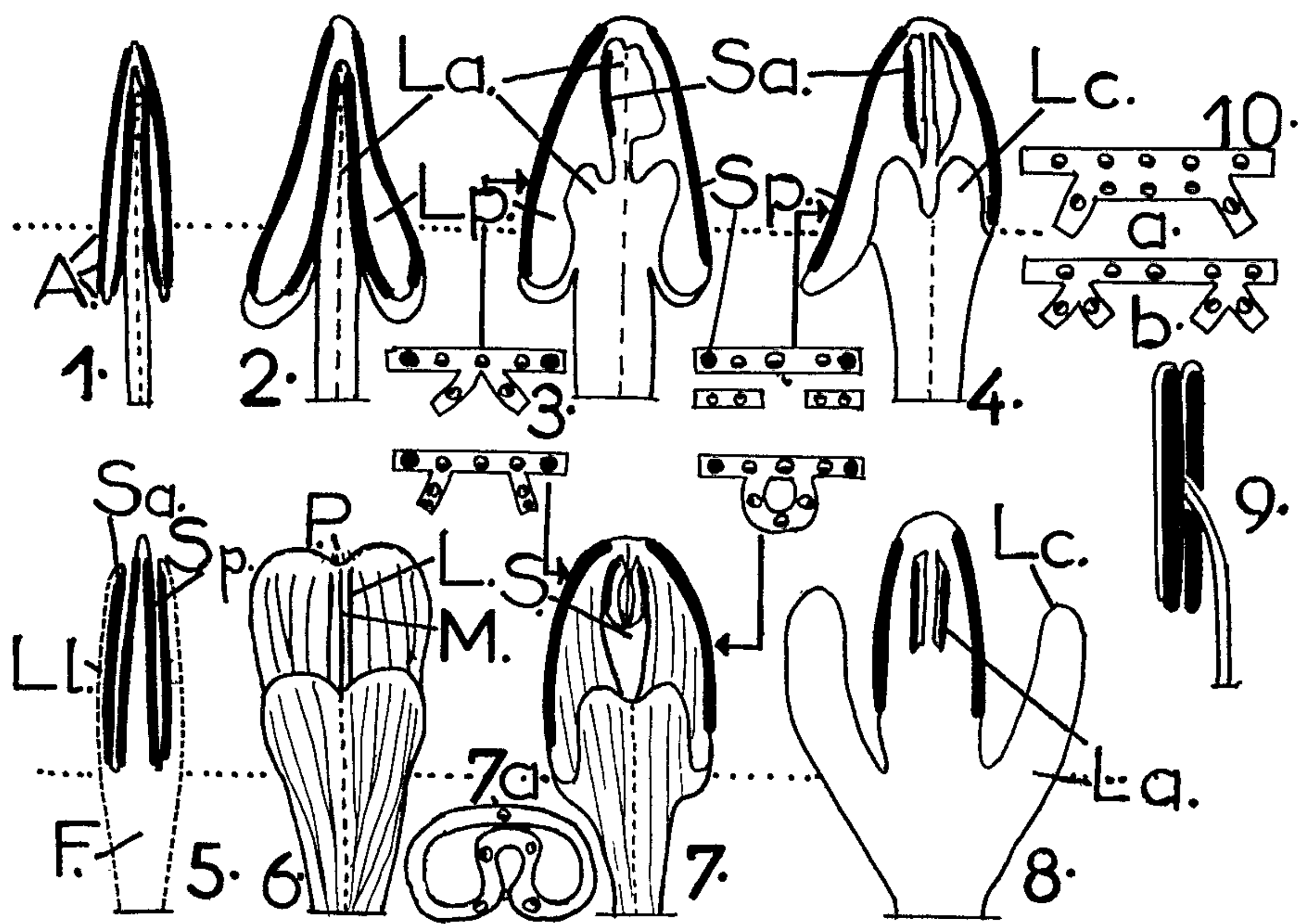


Fig. 1-10. — Explications dans le texte. Les deux traits pointillés horizontaux indiquent le niveau d'insertion du filet ([12]). *A*, appendice du limbe diplophylle formant les régions staminales sous-jacentes à l'insertion du filet, développées tératologiquement en poches pétaloïdes; *F*, filet; *L*, faisceau latéral; *L. a.*, lame antérieure; *L. c.*, lobes de la paracorolle (étage inférieur de la lame antérieure d'un tépale); *L. l.*, lobes latéraux, formant par leur réunion la lame antérieure; *L. p.*, lame postérieure; *M*, faisceau médian; *P*, poils apicaux du tépale, un peu analogues aux papilles stigmatiques; *S*, scyphie médiane formée par un repli de la lame antérieure; *S. a.*, sacs polliniques antérieurs; *S. p.*, sacs polliniques postérieurs. Les lobes de la paracorolle sont en fait relativement plus développés qu'il n'est figuré, chez le *N. pseudo-narcissus*.

Celle-ci est colorée en jaune sombre comme la paracorolle, elle se fragmente transversalement en deux étages. Le supérieur seul porte encore les sacs polliniques, l'inférieur forme deux lobes jaune foncé, encore adnés à la région médiane de la lame postérieure (*fig.* 3).

— Les deux étages de la lame antérieure se séparent totalement, l'étage supérieur se réduit et avec lui les sacs antérieurs, les poches disparaissent, ce qui réduit d'autant la longueur des sacs polliniques postérieurs (dans la figure 4, la paroi postérieure d'une poche subsiste encore). L'étage inférieur de la lame antérieure se libère d'avec la région médiane de la lame postérieure, et forme deux lobes libres, de la couleur de la paracorolle (*fig.* 4).

— Ces deux lobes peuvent (rarement) se séparer le long de leur suture ventrale, et former deux ailes latérales (*fig.* 8). Ce fait a été déjà signalé par Čelakovský [5] (mais sans persistance, dans les cas décrits par lui, de deux portions fertiles de la lame ventrale, comme dans la figure 4). D'unifaciale, la partie inférieure (filet élargi) de l'étamine est devenue alors bifaciale.

— Très souvent, il apparaît une scyphie sur la région médiane de la lame postérieure. Elle est formée par un plissement de la lame antérieure, suivant un processus très bien analysé par Čelakovský et Leinfellner [6] (*fig.* 7*a*). Sa paroi possède de ce fait des faisceaux inversés. Ses marges sont assez souvent pollinifères. De telles scyphies, purement tératologiques, se rencontrent aussi chez le *Tropæolum majus* L. [7]. Cette structure se trouve aussi, comme le souligne Leinfellner [6], dans certains pétales *normaux* de Sapindacées, étudiés par lui [13].

— Au cours de l'élargissement de la lame postérieure, la lame antérieure peut être unie à elle sur une certaine surface (*fig.* 10*a*), qui présente alors deux rangées de faisceaux orientés inversement, ou bien les deux lobes libres de la lame ventrale sont séparés par une région normale de la lame postérieure (*fig.* 7, coupe de gauche). On peut interpréter le passage d'une disposition à l'autre comme l'indique la figure 10 *b*, les deux languettes antéro-externes disparaissant après s'être isolées de la lame postérieure.

— Le *N. incomparabilis* nous a montré des tépales normaux, mais séparés de leurs voisins, et munis de leur segment de paracorolle bilobé (*fig.* 6). Rarement, on trouve deux faisceaux plus forts que les autres de part et d'autre du médian (L., *fig.* 6). Il sont sans doute homologue des faisceaux latéraux (pariétaux) du tépale de la Tulipe, qui délimitent la région de celui-ci homologue de l'étamine, les lames colorées latérales correspondant à un accroissement intercalaire des régions comprises entre eux et les marges [8].

— On voit que la région de l'anthère située sous l'insertion du filet correspond à une excroissance qui disparaît lors de la « tépalisation ». Ontogéniquement, c'est bien sous forme d'excroissances du primodium

staminal qu'apparaissent ces régions dans les étamines non basifixes ([9]). La « tépalisation » s'accompagne de l'inhibition de leur développement.

L'étamine (supposée basifixe) peut donc être interprétée comme l'indique la figure 5. L'union des marges indiquées en pointillé et de la surface interne des deux lobes antérieurs à la lame postérieure conduit à la structure habituelle. Bien entendu, cette unifacialité est en fait congénitale. Il n'y a pas de reploiement dans l'ontogénie.

— Les lobes formant la paracorolle correspondent donc à la partie inférieure de la lame antérieure d'un phyllome diplophylle ([12]).

La parenté de structure entre étamine et tépale est donc manifeste. Mais il faut se garder d'en tirer une conclusion phylogénique. Rien ne prouve que le périgone soit dérivé phylogénétiquement de deux cycles staminaux comme l'admettait Čelakovský. Une évolution parallèle a très bien pu donner naissance aux deux types d'appendices simultanément. On peut cependant penser qu'ils sont plus directement apparentés que ne le sont, par exemple, les feuilles végétatives et les pièces du périgone. Il ne faut pas oublier qu'on pourrait tout aussi bien admettre l'origine des étamines à partir de pièces périgoniales; la « staminisation » de tépales est d'ailleurs connue chez les *Narcissus* ([11]).

On sait enfin que les pièces du périgone de nombreuses Monocotylédones ont une structure peltée-diplophylle (Leinfellner). Le cas des *Narcissus* n'est remarquable que par l'ampleur des lames antérieures.

(1) F. Moreau (*Bull. Soc. bot. Fr.*, 60, 1913, p. 426) donne un résumé des interprétations anciennes. *Voir* aussi L. J. Čelakovský (5).

(2) A. Arber, *Ann. Bot.*, 1, 1937, p. 293.

(3) Ph. Van Tieghem, *Mém. prés. div. Sav. étr. Inst. France*, 21, p. 1.

(4) A. de Saint-Hilaire, *Leçons de... Morphologie végétale*, Paris, 1840, p. 807; Ch. Morren, *Bull. Acad. roy. Belgique*, 20, (2), 1953, p. 264; J. Gay, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 4e série, 10, 1858, p. 75; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 7, 1860, p. 309; Ph. Van Tieghem (3), L. J. Čelakovský (5), entre autres ont noté l'existence de six ou douze lobes terminaux dans la paracorolle de plusieurs espèces et l'ont diversement interprétée.

(5) L. J. Čelakovský *Bull. intern. Acad. Sc. Emper. Fr.-Jos.* (Prague), 5, 1898, p. 1.

(6) W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 107, 1960, p. 39.

(7) I. Jaeger, *Oest. Bot. Z.*, 108, 1961, p. 433; P. Dupuy, *Thèse Sciences naturelles*, Poitiers, 1963, p. 76.

(8) M. Guédès, *Rev. gén. Bot.*, 1965 (sous presse).

(9) H. Baum et W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 100, 1953, p. 91.

(10) W. Leinfellner, *Oest. Bot. Z.*, 105, 1958, p. 443.

(11) W. C. Worsdell, *Ann. Bot.*, 28, 1914, p. 531; *The Principles of Plant Teratology*, 2, Londres 1916., L'auteur n'en admet pas moins l'origine staminale du périgone.

(12) Contrairement à ce qu'indique la figure 6, l'insertion des lobes antérieurs du tépale ne se fait probablement pas au niveau correspondant à celui de leur insertion dans l'étamine, mais *plus bas*. Nous avons en effet trouvé des tépales isolés, munis de leur élément de paracorolle, et présentant *au-dessus de l'insertion de celui-ci*, deux appendices marginaux correspondant sans doute aux appendices de l'anthère. L'élément de paracorolle montrait aussi de tels appendices.

(11, *rue Edgar-Quinet, Tours, Indre-et-Loire.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Suppression d'une hélice foliaire chez le* Phlox drummondii *Hook.* Note (*) de M. **Jean-Edme Loiseau** et Mlle **Maryse Tort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La destruction microchirurgicale de la région du méristème apical située à l'extrémité d'une hélice foliaire a permis d'obtenir, dans 10 cas sur 34, une tige portant une hélice foliaire au lieu de deux. La disposition des feuilles matérialise l'hélice unique; il est impossible de réaliser un tracé de deux hélices sur les diagrammes d'insertions.

Deux phyllotaxies différentes se succèdent le long de la tige principale du *Phlox drummondii*. Les feuilles épicotylaires se groupent par paires décussées, au nombre de 7 à 14 chez la population utilisée. Puis, les deux hélices foliaires se décalent : un feuillage alterne précède la fleur terminale; dans quelques cas, une troisième hélice apparaît dans la partie alterne (1). Le méristème apical passe par quatre phases successives : phases végétative (fonctionnement plastochronique, anneau initial bien marqué), intermédiaire (activation du *corpus*, estompement de la zonation), préflorale (réduction de l'activité latérale, disparition du méristème médullaire), florale (transformation en méristème floral (1). Sa taille augmente, tandis que celle des arcs foliaires diminue.

Nous avons détruit, au début de septembre, une partie de l'anneau initial de 34 apex, encore purement végétatifs, qui avaient formé de trois à six paires de feuilles, y compris les derniers primordiums. L'opération est identique à celle pratiquée sur l'Ortie (2). Les plantes, cultivées en plein air sur sable de rivière non lavé, sont rentrées au laboratoire en novembre. Les tiges produites par les apex blessés sont étudiées en décembre. Le tableau suivant résume les résultats.

Reconstitution immédiate (aucune variation phyllotaxique).......	8
Reconstitution subimmédiate (le verticille traumatisé n'a qu'une feuille ou est remplacé par deux feuilles opposées insérées à des niveaux différents)..........	11
Suppression d'une hélice foliaire..........	10
Cas douteux (les tracés d'une seule hélice foliaire ou de deux sont possibles)..........	2
Le sommet ne poursuit pas son fonctionnement..........	3

Suppression d'une hélice foliaire. — Chez 10 tiges, la reconnaissance d'une seule hélice foliaire au lieu de deux est imposée : *a.* par la disposition des feuilles qui se succèdent comme les marches d'un escalier tournant et forment des faux verticilles (*fig.* 1 à 6); l'obliquité fréquente des insertions souligne la pente de l'hélice; *b.* par l'impossibilité de répartir

les feuilles sur deux hélices. Le tracé se révèle trop irrégulier (*fig.* 3) et, dans la plupart des cas, la contiguïté n'est pas assurée (*fig.* 4, 5 et 6).

Les feuilles se juxtaposent très souvent le long de l'hélice, mais des variations de la contiguïté ont été observées (*fig.* 5 et 6). Toutes les tiges



Fig. 1 à 6.

Fig. 1 et 2. — Aspect morphologique de tiges à une hélice foliaire; fig. 1 : tige étiolée portant deux faux verticilles de deux feuilles (3 et 4, 5 et 6); fig. 2 : tige à faux verticille de trois feuilles (1, 2, 3). A et B : feuilles déjà présentes au moment de l'opération.

Fig. 3 à 6. — Développées de tiges. Les insertions des feuilles formées avant l'intervention sont noircies. Les croix indiquent la position de la blessure. Les largeurs ont été exagérées par rapport aux longueurs.

Fig. 3. — Les feuilles sont juxtaposées le long d'une hélice dextre et forment deux faux verticilles de deux pièces (4 et 5, 7 et 8). Le tracé de deux hélices sénestres (en traits interrompus), purement artificiel — il implique des variations très irrégulières de la contiguïté et de la pente des hélices — doit être rejeté.

Fig. 4. — Tige à une hélice sénestre et faux verticilles de deux pièces (3 et 4, 5 et 6, 7 et 8). La répartition des feuilles sur deux hélices ne peut être envisagée par suite de l'absence de contiguïté entre les feuilles 4 et 6, 6 et 8, 3 et 5.

Fig. 5. — Diagramme des insertions de la tige représentée sur la figure 2, montrant la constitution du faux verticille dont la feuille 3 vient chevaucher la feuille 1 (seul cas obtenu de faux verticille avec recouvrement). Variation de la contiguïté le long de l'hélice dextre : la juxtaposition est remplacée par un chevauchement au niveau des feuilles 8 à 11. Le tracé de deux hélices sénestres serait très irrégulier; les feuilles 9 et 11 ne seraient pas contiguës.

Fig. 6. — Tige à faux verticilles incomplets de trois pièces (2-3-4 et 5-6-7). Le long de deux séries foliaires, la contiguïté n'est pas assurée entre les feuilles 3, 5, 7 d'une part, 2, 4, 6, d'autre part.

portent un ou plusieurs faux verticilles comprenant deux feuilles pour huit d'entre elles (*fig.* 1 à 4), 3 feuilles pour les deux autres (*fig.* 5 et 6).

Phyllotaxie de l'extrémité des tiges à une hélice. — A la fin de l'expérience, un apex a fait retour à la décussation. Neuf tiges se terminent par un bourgeon qui renferme des feuilles régulièrement alternées et, dans deux cas seulement, la fleur terminale; un seul bourgeon a été étudié. Les deux dernières ébauches ne sont pas contiguës : il existe deux hélices foliaires à l'apex. La régularisation est donc intervenue, mais il est difficile de savoir à quel moment.

Une modification dans la disposition des pièces du calice a été observée chez les deux fleurs, ce qui semble indiquer que la régularisation ne s'est pas produite, mais des recherches plus précises sont nécessaires sur ce point.

Apparition d'une anisophyllie hélicoïdale à la suite de l'intervention. — Un apex ayant subi une régularisation précoce (reconstitution subimmédiate) a engendré une tige présentant le phénomène peu commun de l'anisophyllie hélicoïdale. Les feuilles opposées-décussées sont de taille inégale : chaque paire comporte une grande et une petite feuille; les grandes se répartissent sur une hélice, les petites sur une deuxième hélice. Cette dernière, qui nous apparaît comme une hélice faible, est engendrée par le centre générateur néoformé.

Conclusions. — 1. Nos recherches apportent une nouvelle démonstration de la réalité des centres générateurs foliaires et confirment l'existence de deux hélices foliaires dans la disposition opposée-décussée.

2. Les résultats expérimentaux apparaissent plus clairement chez le *Phlox* que chez l'Ortie (²). Cela tient aux circonstances suivantes : *a.* l'extension de la base des feuilles isolées est beaucoup moins importante chez le *Phlox*. Les feuilles isolées de l'Ortie embrassent largement la tige, ce qui provoque une contiguïté générale avec les pièces voisines; *b.* la capacité de régularisation du *Phlox* est moins élevée que celle de l'Ortie : une modification de la phyllotaxie est obtenue chez un plus grand nombre de sujets et elle persiste plus longtemps.

3. L'édification de faux verticilles apparaît comme une manifestation de la régularisation. La plante tend à réaliser sa morphologie habituelle avec les moyens dont elle dispose : feuilles groupées (faux verticilles au lieu de verticilles vrais), puis disposition alterne.

4. La genèse des faux verticilles pose un problème. Deux hypothèses sont possibles : 1° le centre générateur accélère temporairement son fonctionnement et forme deux ou trois feuilles à intervalles rapprochés; 2° le rythme de travail du centre générateur reste régulier mais il se produit une variation dans l'intensité de la croissance intercalaire.

5. Ces investigations préliminaires révèlent l'intérêt du *Phlox drummondii* pour l'expérimentation microchirurgicale. Elles devront être complétées par de nouvelles recherches qui préciseront en particulier la fréquence et les modalités de la régularisation tardive ainsi que les modifications provoquées dans le calice de la fleur terminale.

(*) Séance du 8 mars 1965.

(1) M. Tort, *Diplôme d'Études supérieures*, Clermont-Ferrand, 1964.

(2) J.-E. Loiseau, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3457.

(*Faculté des Sciences, Botanique,*
4 et 6, *rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Hypoglycémiants et levée de dormance des akènes du* Cichorium Intybus *L.* Note (*) de M. **Albert Henry**, présentée par M. Roger Heim.

L'action de substances hypoglycémiantes peut modifier le métabolisme glucidique des akènes de *Cichorium Intybus* L. en voie de germination. Celle-ci exige, pour se réaliser dans des conditions optimales, la formation d'une quantité bien déterminée de glucides solubles au cours d'une phase prégerminative. Les effets spécifiques des hypoglycémiants pourraient donc favoriser, inhiber ou régler de façon variable le phénomène de levée de dormance.

Poursuivant les travaux sur la physiologie de la germination des semences du *Cichorium Intybus* L., l'effet inhibiteur de la coumarine et de la benzoxazolone ayant déjà été observé, nous avons recherché des substances qui hâtent, au contraire, le départ de la germination.

L'hydrolyse enzymatique des polyholosides accompagnant la reprise des activités biologiques des semences au début de la germination, nous avons tenté d'accélérer celle-ci par apport de maltose, de saccharose, de glucose et de lévulose dans l'eau de trempage de plusieurs lots d'akènes. Nous avons constaté un retard considérable dans la germination par rapport aux témoins.

Dès lors, nous avons pensé que les hypoglycémiants, pouvant limiter la formation des glucides solubles, hâteraient la levée de dormance. Nous avons utilisé le N-sulfanilyl N'-*n*-butylcarbamide, le N-sulfonyl paraméthylbenzène N'-N-butylurée, le para-aminobenzène sulfamido-2 tertiobutyl-5 thio-1 diazol-3.4, le N-N-diméthyl guanyl guanidine (Chldte), la phloridzine et l'insuline en comparaison avec des témoins à l'eau distillée.

Les akènes, par lots de 100, furent d'abord soumis à des trempages de 1, 2 et 3 h dans des solutions allant du 1/100 au 1/10 000. Après plusieurs essais, la concentration au millième fut adoptée pour la plupart des hypoglycémiants. Puis la germination fut réalisée à la température de 20°C avec un dispositif assurant une humidification uniforme et constante des différents lots par de l'eau distillée.

Les relevés de germination, effectués à intervalles réguliers durant 5 jours et traduits graphiquement, nous ont permis de calculer les temps différentiels affectés du signe + ou — suivant qu'ils correspondent à un retard ou à une avance par rapport aux témoins.

Ces essais de germination, après trempage dans des solutions hypoglycémiantes, permettent de classer celles-ci en substances inhibitrices de la germination, en substances à effets variables et en substances favorables à la levée de dormance.

Parmi les *inhibitrices*, la phloridzine et l'insuline assurent la formation de plantules normales. Après un trempage de 3 h, elles retardent tout le cycle de germination avec des temps différentiels de + 5 à + 30 h pour

la phloridzine et de + 6 à + 21 h pour l'insuline. L'insuline est d'un emploi assez délicat, car lors du trempage nous avons constaté une dégradation par floculation rapide de l'endopancrine utilisée. Son instabilité est d'ailleurs reconnue puisqu'elle s'hydrolyse facilement en donnant des acides aminés.

Les effets variables du N-N-diméthyl guanyl guanidine (Chldtc) et du para-aminobenzène sulfamido-2 tertiobutyl-5 thio-1 diazol-3.4 sont caractérisés par une levée de dormance plus précoce (au cours des 48 premières heures de la germination les temps différentiels sont de — 3 à — 8 h) et par un effet inverse à la fin de la phase germinative (temps différentiels de + 4 à + 12 h).

Le N-sulfanilyl N'-*n*-butylcarbamide et le N-sulfonyl paraméthylbenzène N'-N-butylurée *favorisent la levée de dormance* avec une intensité variant avec la durée du trempage mais toujours importante en fin de germination (temps différentiels de — 14 à — 20 h). Il faut cependant remarquer que le N-sulfonyl paraméthylbenzène N'-N-butylurée a son action freinée au cours d'un trempage de 2 h et de 3 h puisque les écarts s'amenuisent entre les temps de germination des lots traités et ceux des témoins.

Une autre différence se manifeste entre les semences soumises au N-sulfanilyl N'-*n*-butylcarbamide et celles traitées au N-sulfonyl paraméthylbenzène N'-N-butylurée. Alors que la morphogenèse avec ce dernier se réalise normalement, nous avons constaté que le premier provoque, au cours de la germination, une atrophie de l'appareil radiculaire (longueur ne dépassant jamais 10 mm et assise pilifère réduite à une simple couronne de poils absorbants). Nous avons tenté d'éliminer cette déficience du N-sulfanilyl N'-*n*-butylcarbamide pour le trophisme de la plantule par des apports d'auxines (acide indolacétique, acide indolbutyrique, acide naphtylacétique) ou de glucides (saccharose, maltose, glucose, lévulose) dans l'eau de germination sans améliorer nettement la morphogenèse de la racine. Les agents responsables de ce phénomène que nous avons également observé après traitement à la coumarine restent encore à déterminer.

Le N-sulfanilyl N'-*n*-butylcarbamide et le N-sulfonyl paraméthylbenzène N'-N-butylurée, de constitution chimique voisine (le radical amine primaire du premier étant remplacé par le radical méthyle dans le second) exercent donc une action favorable sur la levée de dormance des akènes du *Cichorium Intybus* L. En faisant varier les concentrations, nous avons pu déterminer avec précision les valeurs optimales pour hâter la levée de dormance. Elles se situent autour de 5/1000 pour le N-sulfanilyl N'-*n*-butylcarbamide et de 1/1000 pour le N-sulfonyl paraméthylbenzène N'-N butylurée.

L'interprétation de ces résultats expérimentaux nous a conduit à penser que la germination du *Cichorium Intybus* L. exige, pour se réaliser dans

des conditions optimales, la formation d'une quantité bien déterminée de glucides solubles au cours d'une phase prégerminative. L'excès comme le défaut pourraient retarder le départ de la phase germinative par suite de pressions osmotiques incompatibles avec une bonne nutrition cellulaire.

Au cours de la germination après trempage dans l'eau distillée, à des températures voisines de 20°C, les enzymes des akènes libéreraient une quantité de glucides solubles supérieure à l'optimum, tandis que sous l'action d'hypoglycémiants réglant les réactions enzymatiques, ce taux pourrait être ramené à des valeurs rigoureusement ajustées (cas du N-sulfanilyl N'-*n*-butylcarbamide et du N-sulfonyl paraméthylbenzène N'-N butylurée), à des valeurs franchement déficitaires (cas de l'insuline et de la phloridzine) ou intermédiaires (cas du para-aminobenzène sulfamido-2 tertiobutyl-5 thio-1 diazol-3.4 et du N-N-diméthyl guanyl guanidine (Chldte). Nous espérons, au cours de recherches ultérieures, vérifier expérimentalement cette hypothèse.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences*
14, rue Malus, Lille.)

ENTOMOLOGIE. — *Le spermatophore de* Lepidocampa (*Diploures Campodéidés*). Note (*) de M. **Camille Bareth**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les spermatophores de *Lepidocampa* sont portés par un pédoncule long et grêle; ils renferment un unique faisceau de spermatozoïdes enroulés, protégé par une membrane épaisse.

Les spermatophores des Campodés ont été découverts par Schaller ([1]) chez *Campodea remyi* Denis et j'ai étudié récemment ([2]) leur structure microscopique et les modalités de leur dépôt chez la même espèce. Je viens d'obtenir l'émission de spermatophores chez un représentant du genre pantropical *Lepidocampa* Oudemans, élevé isolément à la température de 20-22°. Cet échantillon, récolté à Makokou en janvier 1965 par G. Dubost, au voisinage des cases de la Mission biologique du C. N. R. S. au Gabon (Directeur : Prof. P.-P. Grassé), appartient à une forme commune en Afrique occidentale : *L. juradoi afra* Silv. Observés pour la première fois, ces spermatophores présentent quelques intéressantes particularités.

1. *Gouttelette spermatique.* — Chaque spermatophore comprend une gouttelette spermatique sphérique, hyaline, de 38 à 42 μ de diamètre (50-70 chez *C. remyi*), portée par un long pédoncule. La gouttelette est limitée extérieurement par une enveloppe transparente, homogène, relativement épaisse (environ 1 μ) et bien nette. Cette membrane est résistante : elle se rompt difficilement sous l'effet d'un écrasement et l'animal peut d'ailleurs frôler la gouttelette sans que celle-ci se déforme. La cavité est entièrement occupée par un unique faisceau de spermatozoïdes enroulés, dont le centre est généralement occupé par une ou plusieurs grosses granulations pouvant atteindre 20 à 30 μ de diamètre. Le faisceau comprend un grand nombre de spermatozoïdes entrecroisés, l'ensemble rappelant un peu un peloton de ficelle. Dans ce peloton, nous distinguons un filament plein, assez brusquement effilé à ses extrémités, et enroulé en une spirale plus ou moins régulière. Ce filament, long de 350 à 400 μ sur 1,5 à 2 μ de diamètre, décrit trois ou quatre tours de spire, la spire la plus externe pouvant être en contact avec la paroi de l'enveloppe; cette formation évoque un ressort à boudin, mais constitue en réalité un support pour les spermatozoïdes. Lorsque l'enveloppe se rompt, la déchirure se produit au niveau du point d'attache avec le pédoncule; la masse spermatique se libère en conservant sa forme primitive, car les spermatozoïdes restent toujours immobiles.

2. *Pédoncule.* — Toujours présent, il est très long et grêle, 170 à 300 μ, avec une section moyenne de 4 à 5 μ seulement. Il est généralement creux sur ses 3/4 proximaux et plein dans sa portion distale; l'extrémité qui supporte la gouttelette est le plus souvent renflée en un bouton de forme

très variable : plan, légèrement convexe ou concave et quelquefois subsphérique et très volumineux. Un ou plusieurs granules de même nature que le bouton peuvent y adhérer ou être libres dans la masse spermatique. Le bouton peut manquer, l'extrémité apicale étant alors fendue en Y.

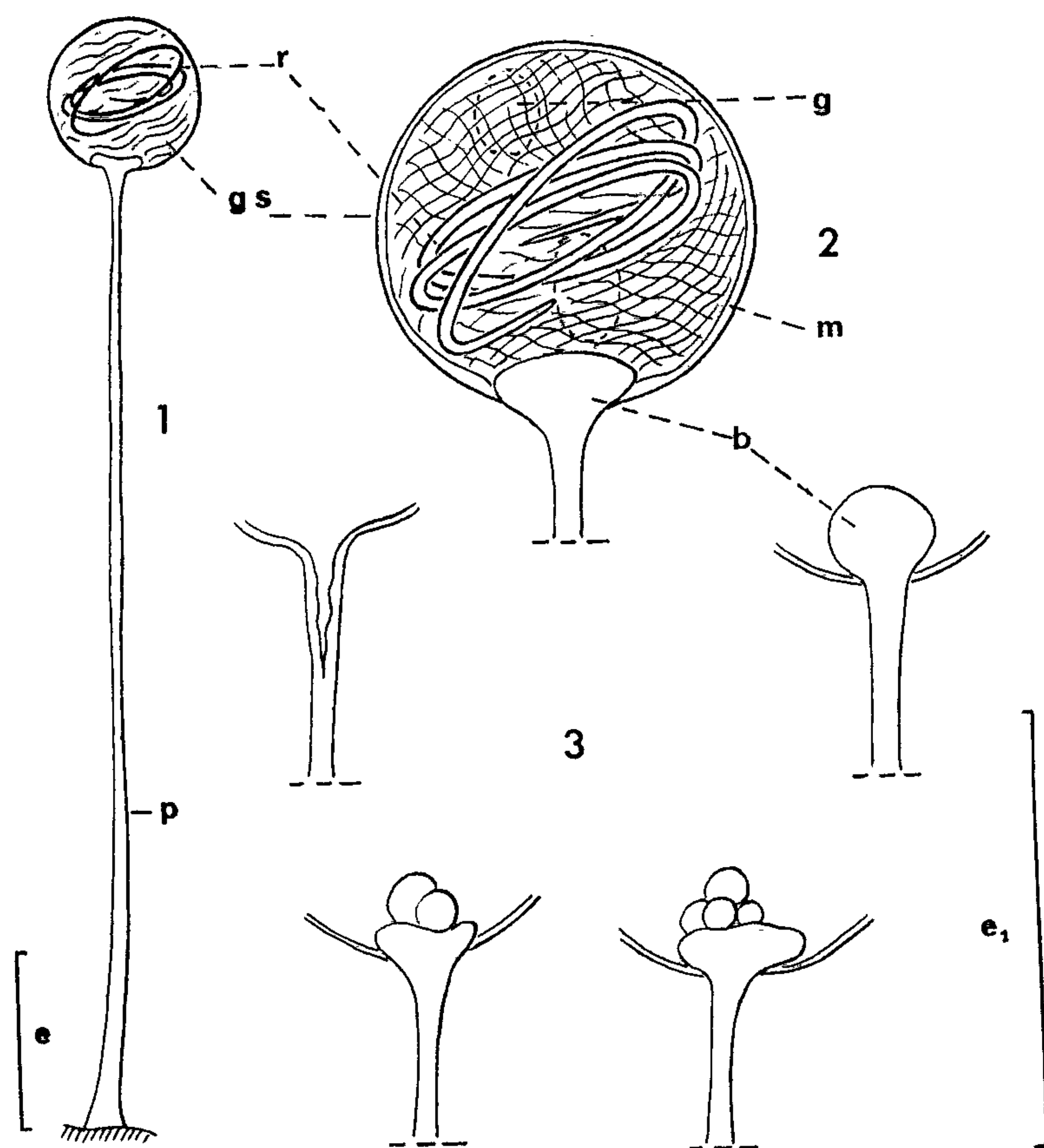


Fig. 1. — Spermatophore.
Fig. 2. — Détails de la gouttelette et du bouton pédonculaire.
Fig. 3. — Extrémités apicales de quatre pédoncules.
b, bouton; *g*, granulation; *gs*, gouttelette spermatique; *m*, membrane; *p*, pédoncule; *r*, ressort.
Échelle : $e = e_1 = 50\ \mu$.

3. *Émission.* — Les modalités de l'émission sont sensiblement les mêmes que chez *C. remyi*, mais l'opération dure deux fois plus longtemps (40 à 50 s). L'émission se termine par un ample et rapide relèvement de l'extrémité de l'abdomen qui décrit ainsi un arc de cercle de plus de 90° vers le haut, comportement qui est en relation avec la longueur du pédoncule. L'émission est discontinue et l'intervalle entre deux émissions successives est plus long que chez *C. remyi*. Un dérangement qui stimulait souvent l'émission chez *C. remyi* reste sans effet chez *Lepidocampa*. D'autre part, nous n'avons

jamais observé l'animal en train de manger ses spermatophores. La période d'émission s'est étendue sur 10 jours au cours desquels nous avons pu dénombrer une cinquantaine de spermatophores.

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les caractéristiques des deux types de spermatophores étudiés.

	Campodea remyi	Lepidocampa juradoi
Pédoncule	Court et trapu	Long et grêle
Gouttelette	50 — 70 μ; Blanchâtre	38 — 42 μ; Hyaline
Enveloppe	Très mince et fragile	Assez épaisse et résistante
Faisceaux de spermatozoïdes	1 à 4	1
Ressort	Creux, 6-7 tours de spire	Plein, 3-4 tours de spire
Granulations	Petites, très nombreuses	Grosses, peu nombreuses
Spermatozoïdes	Mobiles dans ClNa à 6 °/₀₀	Immobiles dans ClNa à 6 °/₀₀

Certains des caractères propres au spermatophore de *Lepidocampa* sont peut-être en relation avec le mode de vie de ces Diploures, moins strictement hygrophiles que les *Campodea*. Au Gabon, ils peuplent aussi bien des biotopes constamment humides que des lieux relativement secs pendant une période de l'année au moins. Le long pédoncule, isolant l'organite du substrat, et surtout l'enveloppe épaisse nous paraissent être des éléments favorables à la survie des spermatozoïdes soumis à des conditions microclimatiques variables.

(*) Séance du 22 mars 1965.
(1) *Naturwiss.*, 41, 1954, p. 406-407.
(2) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1572.

(*Laboratoire de Zoologie approfondie, Faculté des Sciences, 30, rue Sainte-Catherine, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PROTISTOLOGIE. — *Description de* Plasmodium chabaudi *n. sp., parasite de Rongeurs africains.* Note (*) de Mme Irène Landau, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Plasmodium chabaudi n. sp. a été découvert chez un *Thamnomys rutilans* (Peters) de la région de Bangui. L'espèce est assez proche de *P. vinckei*, mais elle s'en distingue surtout par un nombre plus élevé de mérozoïtes et des modifications très particulières des hématies parasitées. Son pouvoir pathogène pour différents Rongeurs, dont la Souris blanche, et la persistance des gamétocytes au cours des passages successifs en font un matériel favorable pour les études biologiques et chimiothérapiques.

Un *Plasmodium* a été découvert dans le sang d'un *Thamnomys rutilans* (Peters) faisant partie d'un lot de Rongeurs sauvages que M. Francis Petter a envoyé au laboratoire en décembre 1964. Ces animaux provenaient de la station de la Maboké, située en forêt équatoriale, à 150 km de Bangui (République Centre-Africaine). Ce Rongeur, ayant mal supporté le voyage, est arrivé agonisant. L'examen du sang a révélé une anémie extrême avec réticulocytose intense. Par contre, le taux d'infestation plasmodique était très faible. Le sang a été inoculé par voie intrapéritonéale à des Souris blanches, à des Rats âgés de un mois et à deux jeunes *Thamnomys rutilans*.

Malgré une très faible parasitémie transitoire au 3e jour, les Rats se sont montrés réfractaires. Les *Thamnomys* ont présenté une infection débutant vers le 12e jour et s'éteignant assez vite.

Le sang des Souris blanches est devenu positif le 6e jour. La parasitémie a atteint son maximum les 9e et 10e jours, puis a rapidement décru pour persister cependant longtemps (un mois et demi chez l'une d'entre elles). A partir du 3e passage, certaines Souris sont mortes. Actuellement, au 10e passage, environ une Souris sur cinq meurt d'infection.

Nous avons tenté, sans succès, d'inoculer des Rats et des Hamsters. Nous avons pu infecter un Cobaye, qui a présenté de nombreux parasites dans son sang, mais nous n'avons pas réussi à répéter cette expérience. Des *Mastomys* se sont montrés réceptifs.

Dans cette communication préliminaire, nous décrirons l'aspect du sang parasité dans des frottis de sang séchés rapidement à l'air, fixés à l'alcool méthylique pur et colorés par le Giemsa (Revector).

Les jeunes parasites sont arrondis, fins, petits, avec une vacuole centrale. Leur noyau, situé à la périphérie, est petit, compact, de forme souvent allongée, et fortement coloré par le Giemsa. Les doubles points chromatiniens ne sont pas rares, fréquemment opposés; ils sont généralement de même taille, parfois inégaux. On note quelquefois un troisième point de taille différente de celle des deux autres. Le cytoplasme, bleu pâle, est grêle et régulier. Les formes en anneaux sont le plus souvent à la

périphérie de l'hématie et l'on observe beaucoup de formes « accolées ». A ce stade, la cellule parasitée est en règle un normocyte et, bien qu'un faible pourcentage de réticulocytes puisse être envahi et même par plusieurs hématozoaires, ce Plasmodium ne semble présenter aucune affinité particulière pour les cellules immatures. En effet, lors de la crise réticulocytaire qui signe la réparation de l'anémie, il occupe de préférence les cellules mûres.

Au cours de sa croissance, le trophozoïte acquiert un cytoplasme plus abondant. Sa forme générale reste arrondie bien qu'il émette de très fins prolongements cytoplasmiques. Bien que la vacuole puisse rester unique, le trophozoïte est en général multivacuolé, et traversé par de fines anastomoses cytoplasmiques. La chromatine peut rester rassemblée comme dans

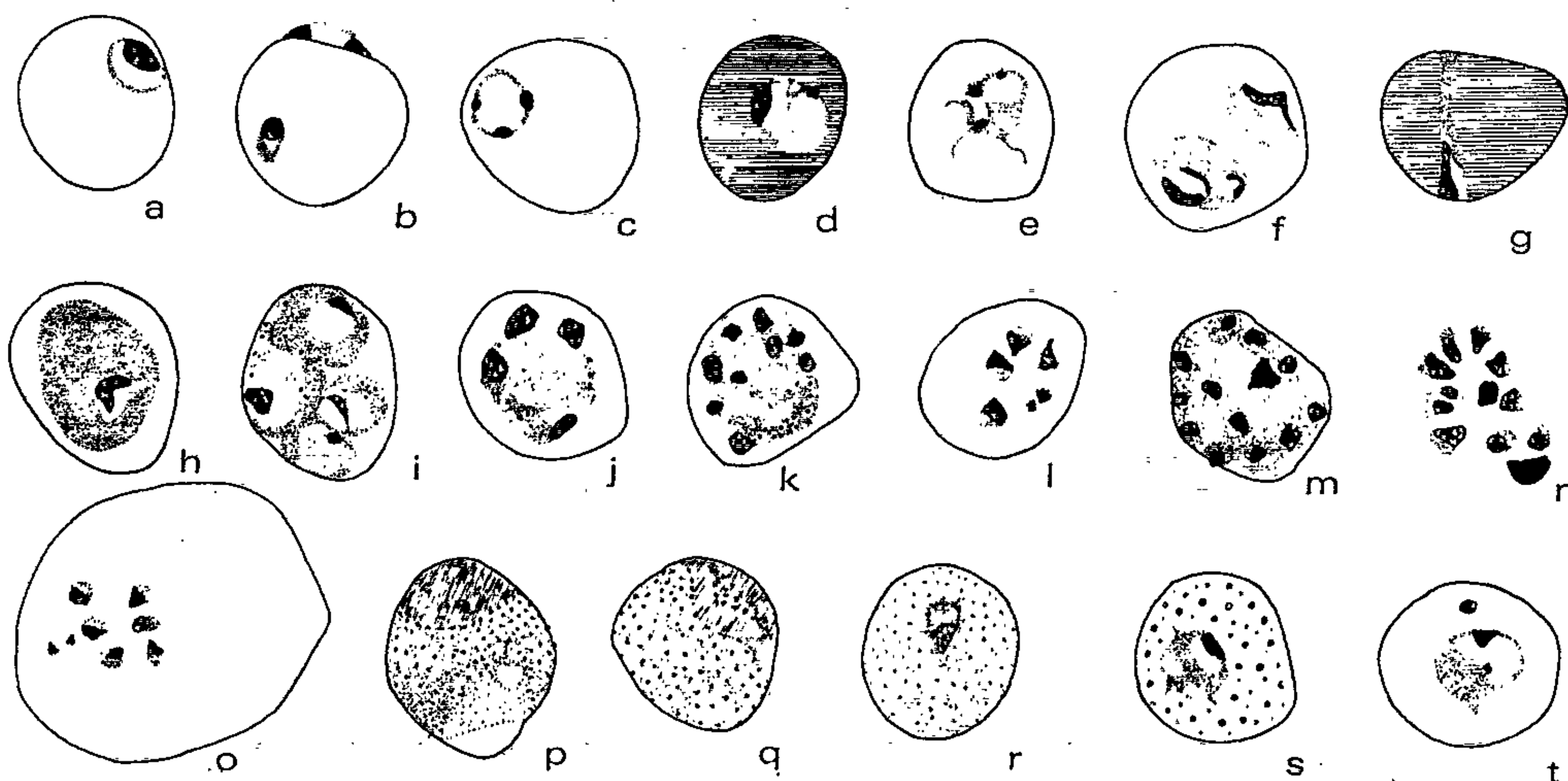


Fig. *a* à *t*.

a, *b*, *c*, jeunes anneaux; *d*, trophozoïte dans une hématie rougeâtre; *e*, *f*, trophozoïtes; *g*, forme en bande; *h*, trophozoïte âgé; *i*, infection multiple; *j*, *k*, jeunes schizontes; *l*, *m*, schizontes mûrs; *n*, *o*, schizontes dans des cellules fantômes; *p*, jeune microgamétocyte paraissant englober un fragment d'hématie; *q*, microgamétocytes; *r*, macrogamétocyte; *s*, *t*, hématies parasitées contenant des grains basophiles de différentes tailles.

le jeune anneau, mais habituellement le noyau est irrégulier, étiré, voire divisé et les fragments, de taille variable, sont isolés ou réunis entre eux par des ponts très grêles. On trouve de nombreuses formes en bande pouvant traverser l'hématie de part en part. Il y a peu ou pas de pigment.

Le trophozoïte âgé est arrondi, occupant les 2/3 ou les 3/4 de l'hématie. Il a souvent gardé une vacuole, généralement petite et unique. Le noyau est assez régulier, parfois allongé. Le cytoplasme se colore en bleu pâle. Le pigment, constant à ce stade, est fin, léger, diffus, avec quelques grains plus grossiers. Il est brun foncé avec des reflets jaunes. La taille de l'hématie n'est pas modifiée.

Les noyaux du jeune schizonte en division sont de grande taille, irréguliers. Le cytoplasme et le pigment, encore diffus, se concentrent en général à un pôle du parasite. Les vacuoles sont fréquentes pouvant contenir des fragments nucléaires.

Le schizonte mûr occupe un volume variable pouvant aller des 2/3 à la totalité de celui de l'hématie. Le nombre des mérozoïtes est de 4 à 14, 8 à 12 en moyenne, peu avant la crise. Des rosaces à 4 et 6 noyaux se rencontrent avec une certaine fréquence dans le sang au début d'une infection, celles qui en comptent 14 sont très rares. Chez *Mastomys*, leur nombre est plus élevé, de 12 à 16. Les noyaux, grands, sont entourés d'une bande de cytoplasme peu abondant. Ils ont souvent une disposition en couronne. Le pigment rassemblé en un ou deux blocs noirs est généralement excentré. On observe très souvent ces schizontes dans des « cellules fantômes ». Lorsque l'infection est très sévère, de nombreuses formes sont anormales avec inhibition de la division nucléaire et grosse masse de chromatine occupant presque tout le parasite. Les schizontes sont rares dans le sang périphérique, en dehors des parasitémies très élevées. Ils sont alors très nombreux dans le sang des empreintes de foie et de rate.

Les gamétocytes sont apparus dès la primo-inoculation et nous en retrouvons encore beaucoup au 10e passage. C'est après la crise que leur abondance est maximale. Leur taille varie du diamètre d'une petite hématie à celui d'un réticulocyte. Le microgamétocyte se caractérise par : — son gros noyau qui peut représenter le 1/3 du volume total du parasite, de coloration rose, d'aspect diffus, avec quelques grains rouge foncé plus ou moins groupés; — son cytoplasme rose pâle qui contient un pigment plus grossier que celui des trophozoïtes et qui est assez uniformément dispersé. Le macrogamétocyte possède : — un noyau plus petit et peu dense, encore qu'il soit plus compact que celui du gamétocyte mâle. Il est souvent entouré d'une vacuole de petite taille, rose ou blanche; — un cytoplasme bleu, contenant un pigment plus fin, plus foncé et réparti très régulièrement. Les jeunes gamétocytes peuvent présenter vers le pôle opposé au noyau une vacuole alimentaire. Cette vacuole peut être de grande taille et contenir une portion non digérée de l'hématie. Cet aspect est très fréquent et dans de nombreux cas le parasite semble englober une portion de l'érythrocyte dans une dépression.

Les infections doubles sont relativement fréquentes même au début de l'évolution, elles deviennent multiples et très nombreuses dans les parasitémies élevées. Il est courant de rencontrer alors quatre à cinq parasites d'âge différent dans une même hématie non augmentée de volume. Les formes extra-cellulaires sont nombreuses à tous les stades de l'évolution.

Certains globules présentent une teinte rougeâtre, souvent généralisée, parfois localisée à un pôle. On observe toutes les colorations intermédiaires entre le rose pâle et le pourpre foncé rendant le parasite difficile à voir. Parfois un fin piqueté violacé recouvre ces hématies. Ce « rougeoiement »

de l'hématie est indéniablement lié au métabolisme du *Plasmodium*, car on ne l'observe que dans les hématies parasitées, et seulement lorsque la croissance du *Plasmodium* lui a fait dépasser le stade du jeune anneau. Les hématies rouges sont relativement plus nombreuses au début d'une infection qu'à son acmé. Nous ignorons encore s'il s'agit d'un type particulier de cellules.

Des ponctuations bleues peuvent apparaître dans les hématies. Si, souvent, elles sont en tout point semblables à celles des intoxications par les métaux lourds, elles sont parfois plus grosses dans les cellules parasitées. Quelquefois uniques, ou peu nombreuses, elles ont l'aspect de petites perles bleues.

Ce *Plasmodium* se distingue du *Plasmodium berghei* par son absence d'affinités pour les réticulocytes, la plus grande taille de ses noyaux, leur nombre plus faible dans les schizontes. Par ailleurs, certains Rongeurs très sensibles au *Plasmodium berghei* tels le Rat blanc et le Hamster se sont montrés réfractaires. Il se rapproche beaucoup plus de *P. vinckei* par sa taille, sa morphologie, sa spécificité parasitaire. Il s'en distingue cependant morphologiquement par la fragmentation de la chromatine nucléaire du jeune anneau et du trophozoïte, par la vacuolisation du cytoplasme de ce dernier, par le nombre plus élevé des mérozoïtes du schizonte mûr. Il diffère encore de *P. vinckei* par ses gamétocytes au noyau plus grand et diffus. L'apparition d'une teinte rougeâtre dans les cellules parasitées est caractéristique de ce *Plasmodium* (*P. berghei* et *P. vinckei* provoquent une certaine décoloration de l'hématie). Enfin, sa virulence s'est, jusqu'à présent, avérée plus faible.

Il s'agit donc d'une espèce nouvelle que nous proposons de nommer *Plasmodium chabaudi* n. sp., la dédiant au Professeur A. G. Chabaud.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(*Laboratoire de Zoologie, Vers,*
Muséum national d'Histoire naturelle,
57, rue Cuvier, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE. — *L'ultrastructure des épines du spermatozoïde chez les Décapodes (Macroures, Anomoures, Brachyoures).* Note (*) de Mme **Jacqueline Pochon-Masson**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le spermatozoïde aflagellé des Décapodes est pourvu d'une vésicule. De la région moyenne localisée entre la vésicule et le noyau, partent des prolongements longs et rigides, appelés épines. Ces épines ne sont pas sans jouer un rôle dans la fécondation comme l'a vu Bloch (1); enfoncées dans le futur œuf, elles maintiennent le spermatozoïde en place au cours de sa dévagination.

Ces épines, différenciées physiologiquement, ont une ultrastructure remarquable et constante chez les différentes espèces étudiées. Sur toute leur longueur (15 μ chez *Eupagurus bernhardus*), gainé par plusieurs membranes dont nous donnerons la définition plus loin, court un faisceau de microtubules parallèles entre eux et parallèles à l'axe de l'épine. Chez le Brachyoure, *Carcinus mænas*, le cas est un peu différent car les prolongements sont englobés par le noyau. Les microtubules présentent une épaisseur variant de 170 à 200 Å. Leurs sections transversales ne sont ni parfaitement circulaires, ni rigoureusement polygonales. La paroi osmiophile, épaisse de 20 Å environ, délimite une substance interne plus claire. Les différentes images obtenues (en coupe longitudinale superficielle, striation légèrement oblique dans un sens ou l'autre, croisement de deux spires; et en coupe plus profonde, granules espacés régulièrement sur chaque bord) évoquent la présence simultanée d'une hélice dextre et senestre, comme éléments constitutifs.

Selon les auteurs, ces épines ont une origine centrosomienne, mitochondriale, nucléaire ou cytoplasmique. Yasuzumi voit chez *Cambaroides*(2),

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Macroure; Homarus vulgaris.

Sections transversales d'épines : microtubules (*MT*), visibles également dans le spermatozoïde, et accompagnés de lames (*L*) qui les entourent et les compartimentent. Noyau (*N*). Mitochondries (*M*). (G × 62 000.)

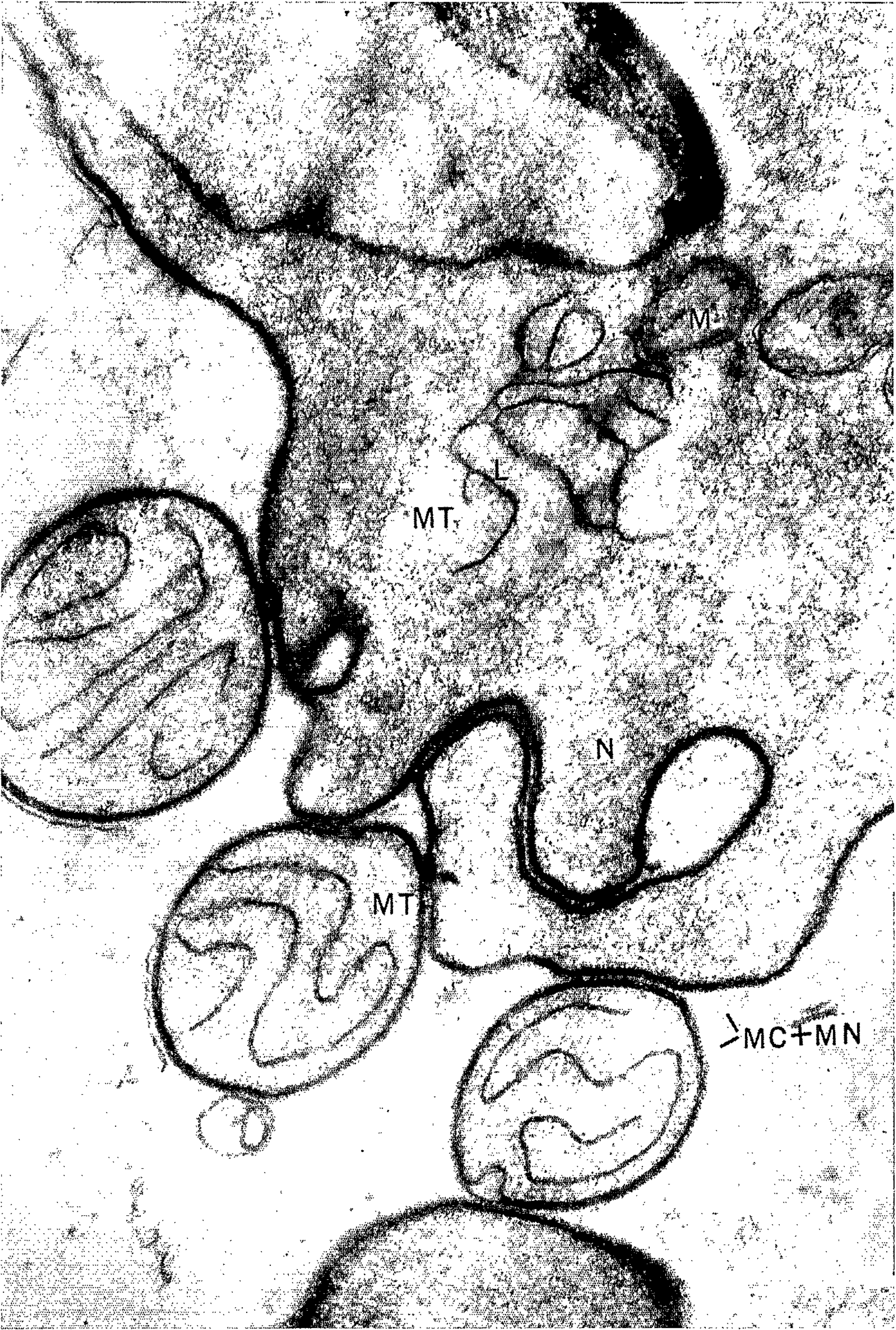
Planche II.

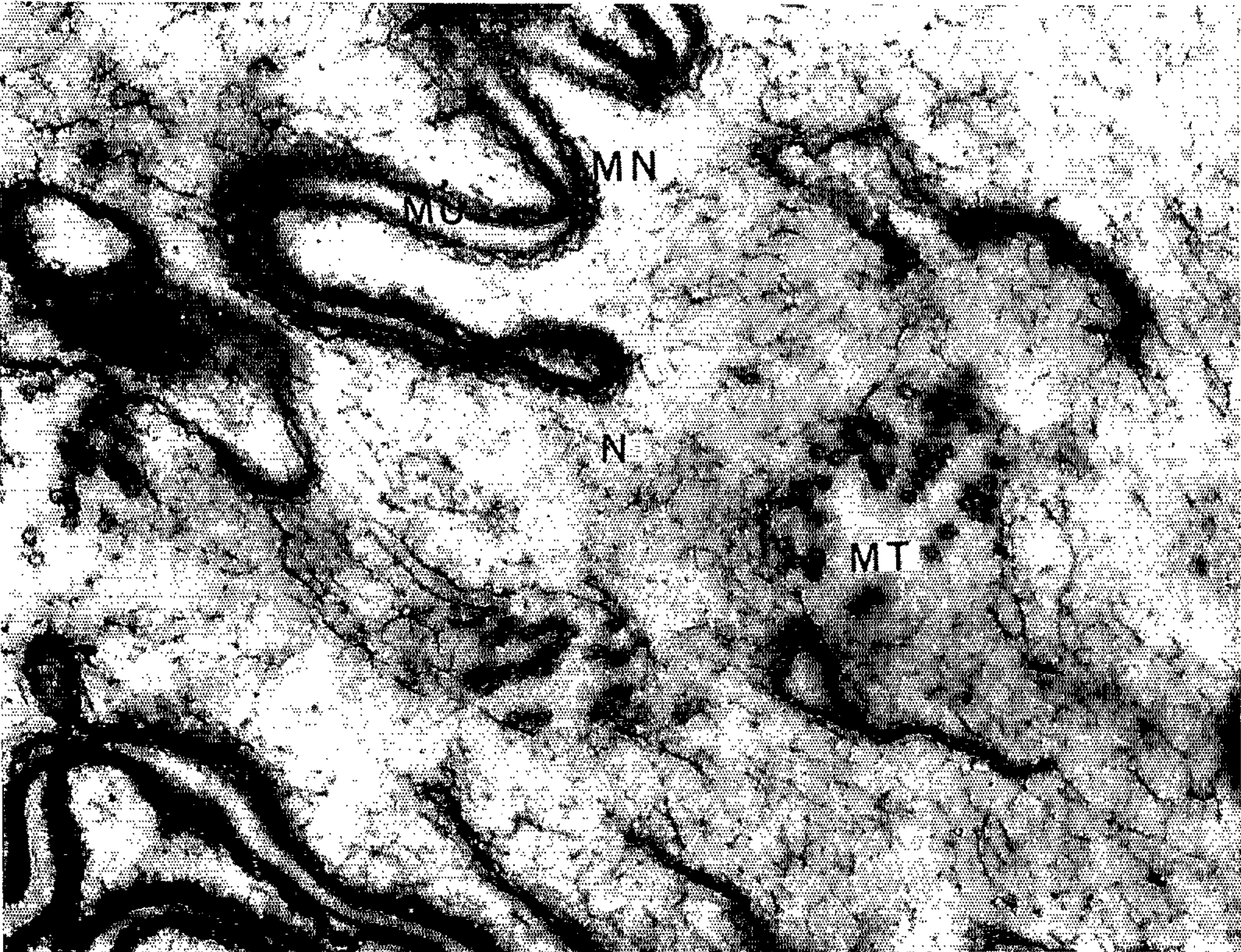
Macroure; Astacus leptodactylus.

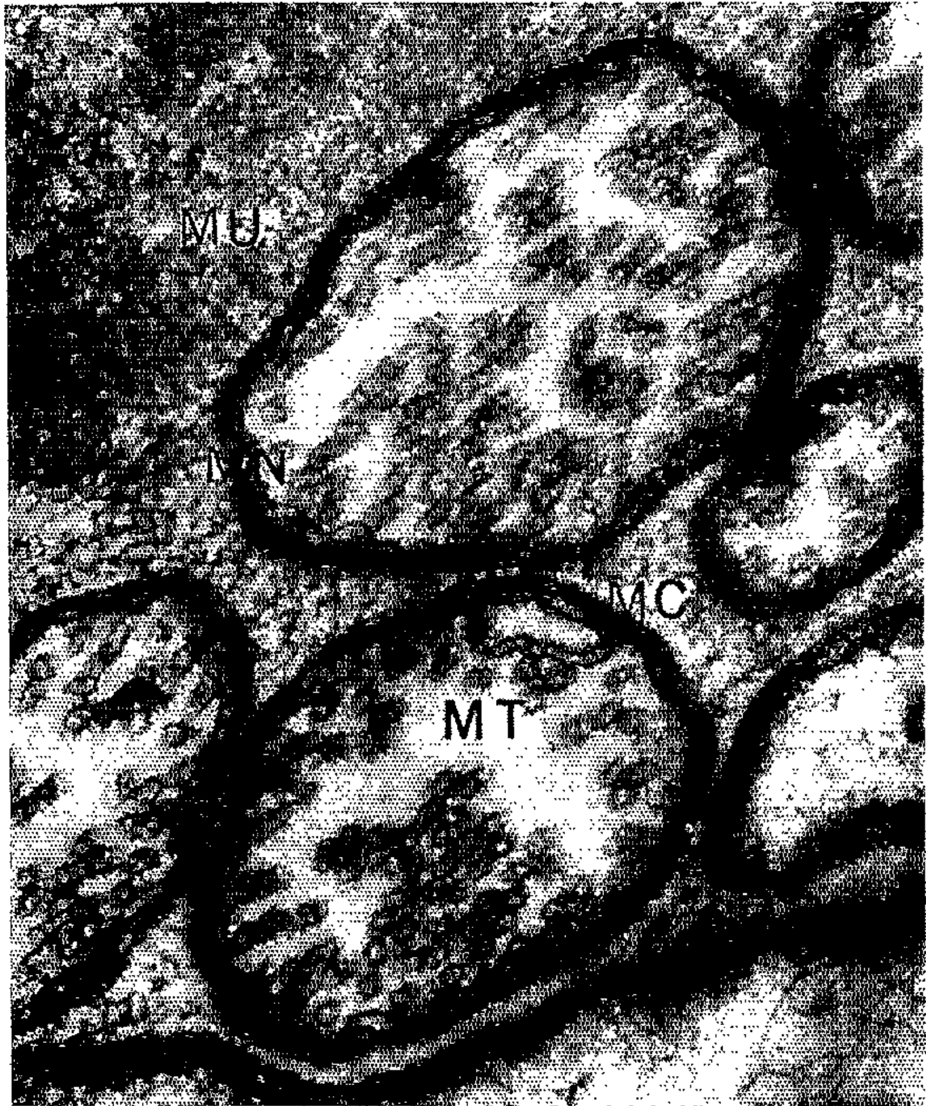
Fig. 1. — Formation des microtubules (MT) au sein du noyau (*N*). Dans les replis du noyau, on voit le feston décrit par la membrane nucléaire (*MN*), recouverte par la membrane cytoplasmique (*MC*). Mucus (*MU*). (G × 60 000.)

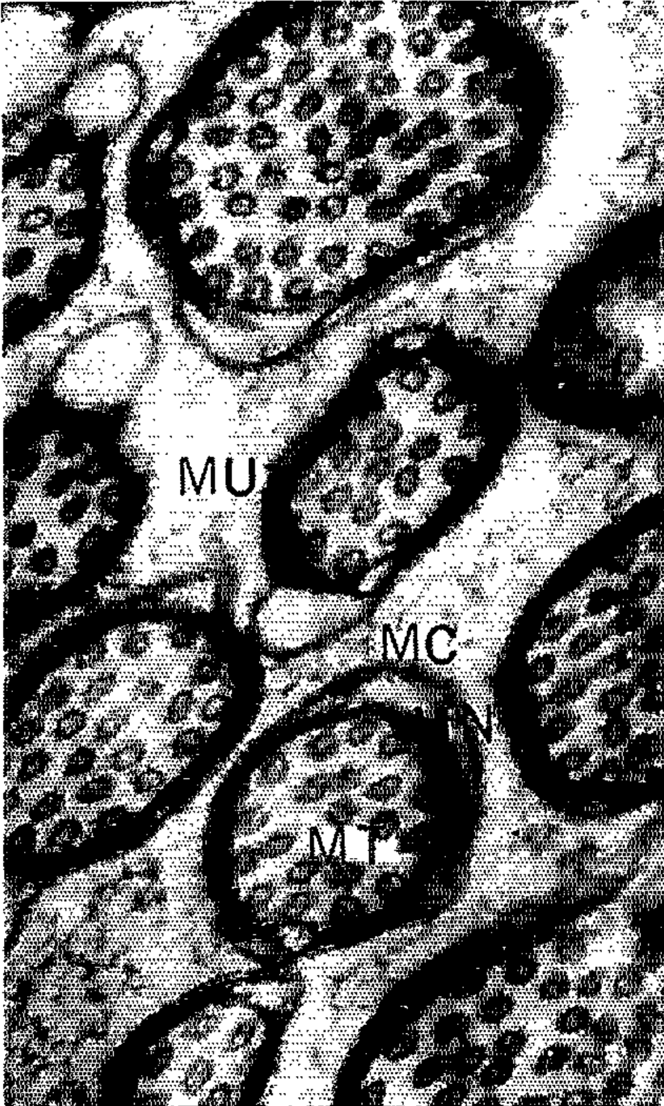
Fig. 2. — Sections obliques des épines. (G × 76 500.)

Fig. 3. — Sections transversales des épines. (G × 90 000.)


M
L
MT
N
MT
MC+MN


MN
MU
N
MT
1

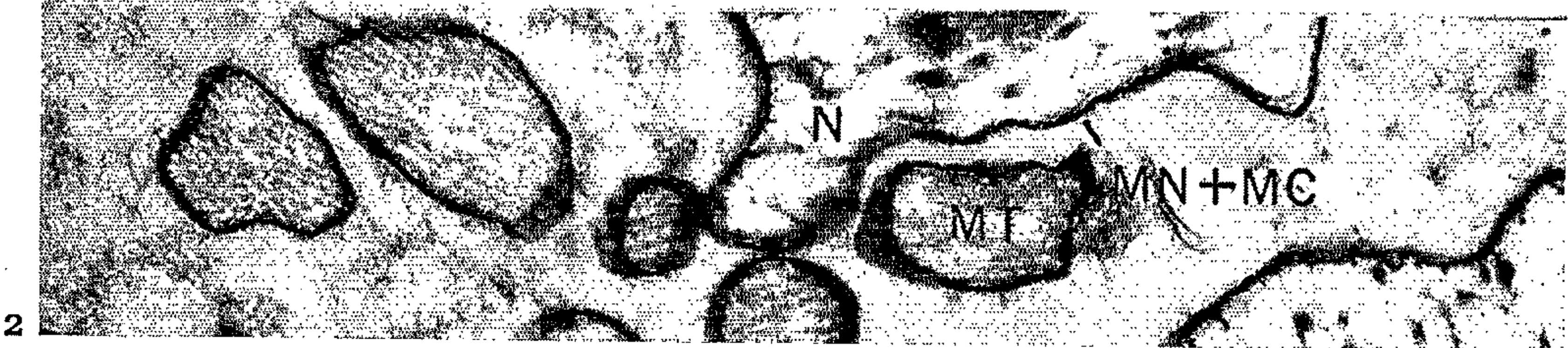

MU
MN
MC
MT
2


MU
MC
N
MT
3

1



2



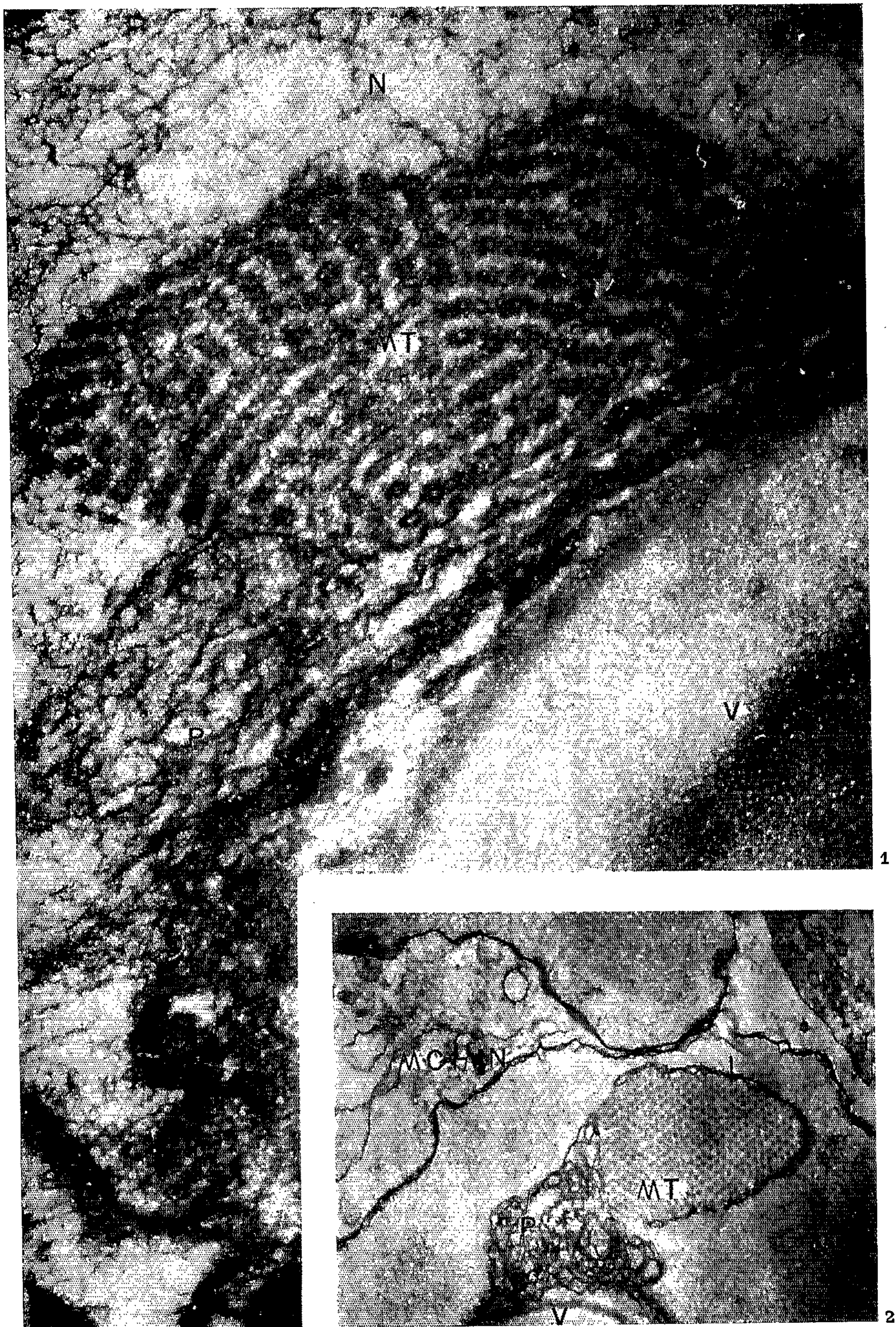

N
MT
P
V
1
MCH
N
MT
P
V
2

Planche III.

Anomoure; Eupagurus bernhardus.

Fig. 1. — Microtubules (*MT*) en relation avec les lames (*L*) provenant de la membrane nucléaire, et avec les mitochondries (*M*). Coulée de la chromatine le long de l'épine. (G × 117 000.)

Fig. 2. — Sections obliques des épines. (G × 33 000.)

Planche IV.

Brachyoure; Carcinus mænas.

Fig. 1. — Épine constituée de microtubules (*MT*), englobée dans le noyau (*N*) en relation avec le peloton (*P*) nucléochondriomique. Vésicule (*V*). (G × 140 000.)

Fig. 2. — Épine coupée transversalement. Présence de la lame (*L*) provenant du peloton (*P*). (G × 34 500.)

et *Eriocheir* [3], dans la région des pseudopodes du noyau, un matériel tubulaire qui serait de nature chromosomique. Si les épines sont Feulgen-positives, dans leur portion proximale, et Feulgen-négatives dans leur portion distale, cela tient, non pas à une augmentation de la ténuité de leur région terminale, mais à un écoulement du matériel nucléaire qui accompagne sur une certaine longueur le faisceau polymicrotubulaire. Ce phénomène est net dans les micrographies électroniques et en microscopie photonique sur un spermatozoïde de taille assez importante — tel celui de *Homarus vulgaris* — et s'explique par le fait qu'il n'est plus possible à la membrane juxtavésiculaire du noyau (dont la prolifération est intense en fin de spermiogenèse) de constituer une barrière efficace à la chromatine. Les épines ne prennent pas les colorants propres aux acides nucléiques, elles sont PAS-négatives, sidérophiles et deviennent rouge pourpre par la fuschine d'Altmann, mais seulement après une oxydation au bichromate de potassium.

En microscopie électronique, nous les voyons en relation étroite avec le peloton nucléochondriomique chez *Carcinus mænas* [4] (*pl.* IV) chez *Eupagurus bernhardus* [5] (*pl.* III) (dont le cas, plus complexe sera décrit ultérieurement), avec la membrane nucléaire chez *Astacus leptodactylus* (*pl.* II), et nous les voyons se former, soit au sein du matériel nucléaire (*Carcinus et Astacus*), soit au sein du cytoplasme (*Eupagurus*). Dans tous les cas, le faisceau de microtubules est entouré, soit de la membrane nucléaire elle-même, soit de lames (constituées par une double membrane) provenant de la membrane nucléaire. Ces lames entourent l'épine complètement (ou partiellement comme chez *Carcinus*), et à l'intérieur du faisceau même constituent des gaines élémentaires et partielles (*pl.* I et III). Grâce à ces observations, l'épine devient un complexe chondrionucléopolymicrotubulaire. Les microtubules paraissent être de nature protéique. Nous assistons à un phénomène de polymérisation au sein de la cellule, dans lequel la membrane nucléaire ne semble pas

être étrangère (présence d'enzyme ?) et qui donne naissance à des macromolécules géantes. L'ultrastructure explique la rigidité et la solidité des épines au cours de la fécondation.

Dernièrement, les biochimistes ont isolé à partir du sperme des crabes, un polydésoxynucléotide contenant seulement les bases adénine et thymine qui se répètent périodiquement et alternativement pour former une structure hélicoïdale à deux brins. *Cancer pagurus* (6), contient 25 % de ce dAT qui semble « génétiquement » inviable. La mise en évidence de macromolécules protéiques inertes, en quantité appréciable, dans ces cellules, présente peut-être un certain intérêt.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) F. Bloch, *Trav. Stat. Zool. Wimereux*, 12, 1935, p. 185.
(2) G. Yasuzumi, G. I. Kaye, G. D. Pappas, H. Yamamoto et I. Tsubo, *Z. Zellf. mikr. Anat.*, 53, 1961, p. 141.
(3) G. Yasuzumi, *Proc. Electr. Micr.* (Calcutta), 2-6, 1965, p. 17.
(4) J. Pochon-Masson, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4076.
(5) J. Pochon-Masson, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2226.
(6) F. Pochon, J. Massoulié et M. Michelson, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2937.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S.*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

CYTOLOGIE. — *Action de la température sur la spermatogenèse de* Pieris brassicæ (*Lépidoptère*). Note (*) de Mlle **Louise Zylberberg**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La double spermatogenèse, chez *Pieris brassicæ*, a pour conséquence d'engendrer deux catégories de spermatozoïdes dans les testicules de ces papillons. D'une part, sont présents des cystes de spermatozoïdes typiques et, d'autre part, des cystes de spermatozoïdes apyrènes. Meves (1) avait déjà décrit la formation de tels spermatozoïdes chez un autre Lépidoptère *Pygæra bucephala*. Il pensait que ces spermatozoïdes n'avaient aucun pouvoir fécondant. Federley (2) avait remarqué que l'élévation de la température du milieu ambiant entraînait une diminution de la fertilité des mâles et perturbait la spermatogenèse dans les élevages de *Pygæra pigra*. Nous avons donc voulu observer l'action de la température sur la double spermatogenèse chez *Pieris brassicæ*.

La température optimale d'élevage des Piérides est de 20°C. A cette température une photopériode de 16 h sur 24 empêche la diapause; elle sera conservée pour toutes les expériences. Dans ce travail seules les températures supérieures à 20°C ont été étudiées. Le développement des animaux s'est déroulé à 30°C car des températures inférieures à 30°C n'avaient pas une action nette. Les températures supérieures ont été écartées car elles ne permettaient pas de conserver des élevages suffisants, les animaux devenant très fragiles à partir de 25°C. Certains animaux ont passé toute leur vie larvaire à 30°C, d'autres répartis en différents lots n'ont été soumis à cette température que pendant une période de leur vie larvaire, différente pour chaque lot (*voir* tableaux).

Dans chaque cas, des prélèvements de testicules en vue d'étude cytologique ont été effectués depuis la fin du stade larvaire l_5 jusqu'au stade adulte. Dès leur éclosion, les papillons des différents lots ont été accouplés comme l'indique le protocole suivant :

mâle en expérience × femelle à période larvaire à 20°C;

mâle et femelle en expérience;

mâle à période larvaire à 20°C × femelle en expérience.

Nous avons déterminé le pourcentage d'œufs stériles pour chaque croisement effectué.

Il ne se produit aucune éclosion dans les pontes résultant des croisements effectués avec des mâles ayant passé toute leur vie larvaire à 30°C; qu'ils soient accouplés avec des femelles dont la température de la période

larvaire ait été 20 ou 30°C. Par contre, des femelles à période larvaire effectuée à 30°C accouplées à des mâles fertiles donnent des pontes où le pourcentage d'éclosion des œufs est normal. La stérilité à 30°C provient du mâle.

L'examen cytologique des testicules prélevés aux individus ayant passé leur période larvaire à 30°C montre que la spermatogenèse atypique est prépondérante. Chez les jeunes nymphes les divisions de maturation sont du type atypique alors que normalement à ce stade elles sont typiques. Dans les testicules de papillons, la plupart des cystes contiennent des spermatozoïdes apyrènes. Seuls demeurent quelques rares cystes de spermatozoïdes typiques. Il semble donc que les spermatozoïdes apyrènes n'aient aucun pouvoir fécondant.

Le pourcentage d'œufs stériles dans les pontes issues des croisements d'individus soumis à la température de 30°C pendant des temps variables de leur vie larvaire, a ensuite été examiné.

TABLEAU I.

	Période larvaire soumise à 30°C pour les mâles					
	œuf-l_1.	œuf-l_2.	œuf-l_3.	œuf-l_4.	œuf-l_5.	œuf-PN.
% d'œufs stériles..........	5	6	10	10	20	100

Le développement larvaire des mâles s'est effectué à 20°C.

TABLEAU II.

	Période larvaire soumise à 30°C pour les mâles					
	l_1-N.	l_2-N.	l_3-N.	l_4-N.	l_5-N.	N (dès éclosion).
% d'œufs stériles..........	100	100	94	81	83	2

Le développement larvaire des femelles s'est effectué à 20°C.

Le pourcentage d'œufs stériles augmente quand les stades larvaires compris entre le stade l_5 et le début de la période nymphale, se passent à une température de 30°C, l'étude cytologique des testicules prélevés à des individus de ces différents lots révèle que le pourcentage d'œufs stériles est d'autant plus grand que la spermatogenèse atypique est plus importante.

Dans les croisements effectués avec des femelles provenant de ces mêmes lots et accouplées à des mâles fertiles, les pontes présentent un pourcentage d'éclosion normal.

L'action de la température est la plus importante au moment de la vie larvaire où se produisent les divisions de maturation de la spermatogenèse.

Au cours des divisions de maturation, dans la lignée atypique, l'appariement des chromosomes homologues n'a pas lieu (³). Nebel et Hackett (⁴)

constatent qu'une élévation de température réduit l'appariement des chromosomes dans les spermatocytes de souris. Cette constatation a été également faite par Henderson (5). Par son action sur la division cellulaire, l'élévation de la température favorise la spermatogenèse atypique.

(*) Séance du 1er mars 1965.

(1) F. Meves, *Arch. f. mikr. Anat.*, 61, 1903, p. 1-80.

(2) H. Federley, *Acta zool. fenn.*, édité par Soc. pro Fauna et Flora fenn., 35, 1942, p. 1-20.

(3) L. Zylberberg, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 5, 1963, p. 491-500.

(4) B. R. Nebel et E. M. Hackett, *Nature*, 190, nº 4774, 1961, p. 467-468.

(5) S. A. Henderson, *Chromosoma*, 13, nº 4, 1962, p. 437-463.

(Laboratoire d'Evolution des Êtres organisés, 105, boul. Raspail, Paris, 6e.)

BIOLOGIE — *Influence du parasite* Xenos vesparum *Rossi* (*Strepsiptère*) *sur la neurosécrétion des individus du sexe femelle de* Polistes gallicus *L.* (*Hyménoptère, Vespide*). Note (*) de M. **Alain Strambi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Strepsiptères (Insectes endoparasites) exercent, sur les Hyménoptères femelles, une action physiologique qui se traduit en particulier par une *castration parasitaire.*

J. Brandenburg ([1]), étudiant des Andrènes (*Andrena vaga* Pz.) parasitées par *Stylops* sp. note que les corpora allata des hôtes sont peu développés. Il ne constate aucune différence entre les cellules neurosécrétrices du cerveau des individus parasités ou non.

La présente étude porte sur 14 *Polistes gallicus* L. Les Insectes « stylopisés », au nombre de six, sont parasités par plusieurs individus de *Xenos*, généralement des deux sexes. Il s'agit de Guêpes jeunes (20 à 40 jours) obtenues en élevage. Nous les avons comparées à des individus normaux dont l'âge varie entre les mêmes limites, élevés dans des conditions identiques.

L'état de développement des ovaires est donné par l'indice ovarien (*i*), moyenne des longueurs du plus grand ovocyte de chaque ovariole. Les corpora allata sont à peu près ellipsoïdaux, leur taille est grossièrement évaluée par la longueur du plus grand diamètre visible sur les coupes histologiques (*l. c. a.*).

Bien que les ovaires et les corpora allata des témoins soient encore peu développés, on constate que ces organes présentent, chez les femelles stylopisées, un très net défaut de développement (tableau).

Les animaux furent fixés par le liquide de Bouin et substance neurosécrétée de la *pars intercerebralis* du cerveau fut mise en évidence par la fuchsine paraldéhyde après oxydation parmanganique (Gabe, 1953) ([2]).

Le nombre des cellules contenant de la sécrétion ne diffère apparemment pas, que le sujet soit parasité ou non. Par contre, on relève une nette différence dans la quantité de neurosécrétion contenue dans les cellules. La planche donne l'aspect d'une coupe de la *pars intercerebralis* chez une Guêpe normale (*fig.* 1) et chez une Guêpe parasitée (*fig.* 2).

Nous avons arbitrairement distingué quatre types de cellules neurosécrétrices selon leur richesse croissante en substance neurosécrétée. On a

Explication de la Planche.

Aspect de la *pars intercerebralis* d'une Guêpe saine (*fig.* 1) et d'une Guêpe stylopisée (*fig.* 2). On notera la faible quantité de neurosécrétion dans les cellules du sujet parasité.


1


2

calculé les rapports (en pour-cent) du nombre de cellules de chaque type au nombre total des cellules contenant de la neurosécrétion. Le tableau montre nettement les différences entre les deux groupes pour chacune des catégories.

	Cellules neurosécrétrices (%).					
	Type 1.	Type 2.	Type 3.	Type 4.	*L. C. A.*	*I.*
Sujets normaux.........	28	46	19,5	6,5	129	348,5
» stylopisés........	69	27	4	0	101,5	99,5

I, « indice ovarien » moyen du groupe (μ).
L. C. A., longueur (μ), du plus grand diamètre d'un *corpus allatum* (moyenne établie pour chaque groupe).
Les pourcentages de cellules de chaque type sont établis par rapport à la totalité des cellules contenant de la neurosécrétion dans chacun des groupes.

Signalons qu'on voit des gouttelettes de neurosécrétion le long des axones des cellules neurosécrétrices tant chez les Guêpes parasitées que chez les Guêpes normales.

On peut conclure de cette étude que l'action du parasite retentit de façon très profonde sur la physiologie de l'hôte. La castration s'accompagne d'importantes variations dans l'activité des centres endocrines et, en particulier, des cellules neurosécrétrices du cerveau.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) J. Brandenburg, *Z. Morphol. Oekol. Tiere*, 45, n° 4, 1956, p. 343-364.
(2) M. Gabe, *Bull. Micr. appl.*, 3, 1953, p. 153-162.

(Institut de Neurophysiologie et Psychologie, C. N. R. S., Comportement animal, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, 9e.)

BIOLOGIE. — *Recherches sur l'action des radiations ionisantes naturelles sur la croissance d'êtres unicellulaires.* Note (*) de MM. **Hubert Planel, Jean-Pierre Soleilhavoup** et **René Tixador**, présentée par M. Robert Courrier.

Le rayonnement ionisant naturel représente, malgré sa faible intensité, un facteur physique auquel sont soumis continuellement les êtres vivants. Dans le but de mettre en évidence une influence possible de ces radiations, nous avons étudié la croissance d'êtres unicellulaires dans des conditions normales de culture ou sous protection d'écrans de plomb. Nos recherches ont porté sur des Paramécies (*Paramecium caudatum*) cultivées en infusion de blé, ensemencée préalablement par *Bacillus subtilis*.

1° Dans une première série de recherches, les paramécies ont été réparties dans des tubes à hémolyse recouverts par une feuille d'aluminium. Chaque tube contient initialement deux paramécies et 4 ml de milieu. Les cultures expérimentées sont placées dans un château de plomb, épais de 5 cm sur toutes ses faces. Les cultures témoins sont disposées dans une enceinte en bois de mêmes dimensions que l'enceinte en aluminium. L'ensemble de ce dispositif est placé à l'abri de la lumière dans une étuve maintenue à la température de 24°C. Deux à quatre tubes de chaque lot sont prélevés chaque jour et la richesse en paramécies est déterminée par numération dans une cellule de verre après fixation au formol. La durée des expériences est de 10 jours, à l'exception d'une expérience dont la durée totale a été de 45 jours. Les résultats obtenus sont les suivants (*fig.* A) :

— dès les premiers jours, un retard de croissance s'observe chez les cultures protégées, le nombre de paramécies vivant sous plomb étant, pour chaque mesure, inférieur à celui des cultures témoins;

— vers le 6e-8e jour, le nombre de paramécies par tube dans les cultures témoins atteint sa valeur maximale. Un maximum de population est atteint également par les cultures protégées mais avec un retard de 1 à 3 jours environ. Suivant les cas, la valeur de ce maximum de population est identique ou sensiblement inférieure à celle des cultures de contrôle;

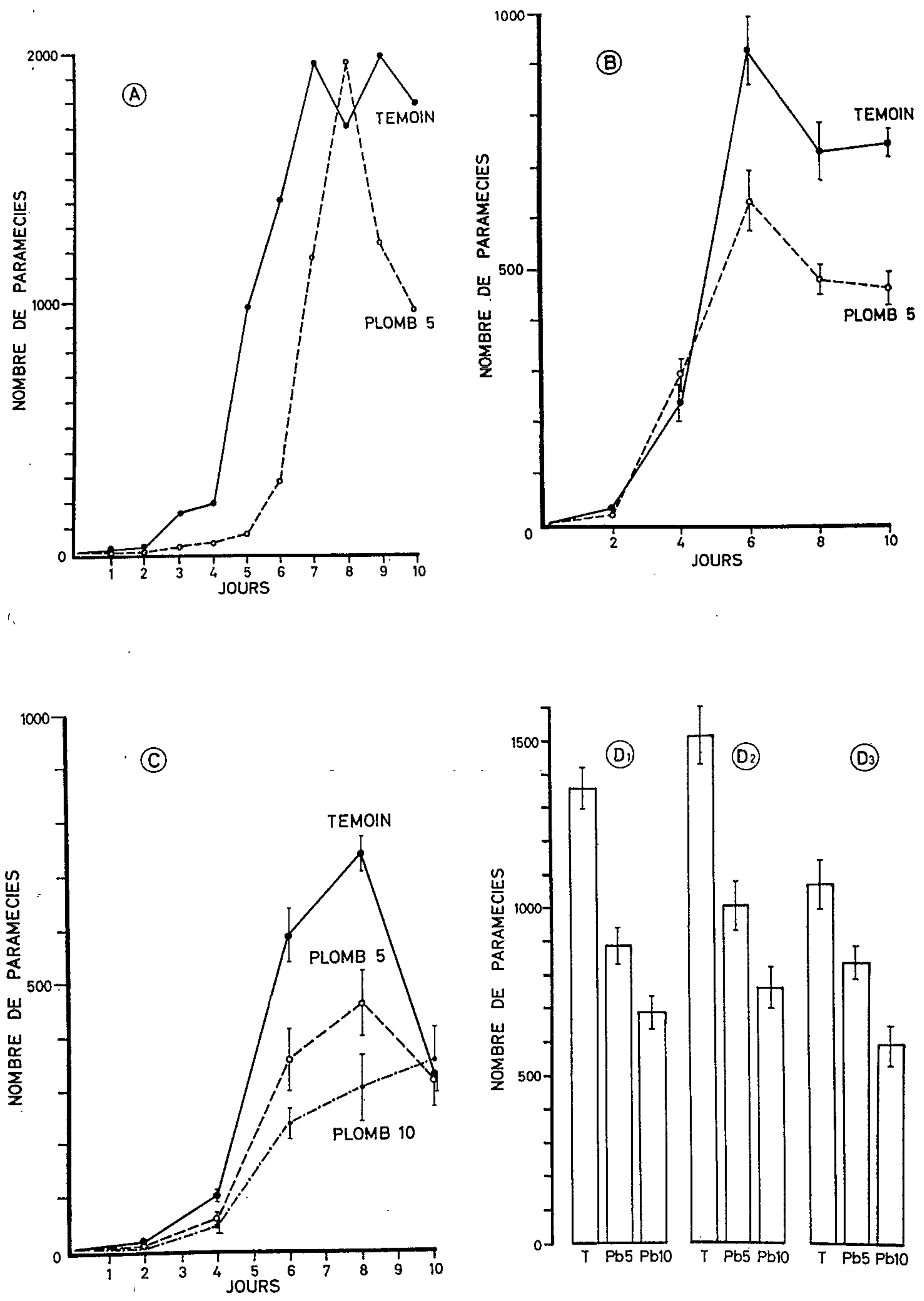
— passé ce stade, la croissance des cultures entre dans une phase régressive. Celle-ci est plus précoce et plus accentuée pour les cultures développées sous écran de plomb que pour les cultures témoins.

Des résultats comparables ont été obtenus sur des cultures pratiquées en flacons de Borrel, chaque flacon contenant initialement 60 ou 120 paramécies dans 75 ml de milieu. La numération cellulaire est pratiquée quotidiennement sur 5 ml de milieu, après homogénéisation des cultures.

Le nombre total des paramécies comptées toutes les 48 h dans l'ensemble de ces expériences préliminaires est relaté dans le tableau.

Jours.	Témoin	Pb 5.	Jours.	Témoin.	Pb 5.	Jours.	Témoin.	Pb 5.
2	486	230	6	13 203	8 625	10	11 827	7 402
4	4 173	2 670	8	12 402	11 307	–	–	–

2° Utilisant le même dispositif expérimental, nous avons cherché à améliorer ces résultats en pratiquant un nombre plus grand de cultures (*fig.* B). Quinze cultures de contrôle et un même nombre de



Courbes et histogrammes de croissance
des paramécies sous protection d'écrans de plomb d'épaisseurs variables.

cultures protégées sont ainsi numérés toutes les 48 h pendant 10 jours. L'analyse statistique des résultats, par calcul du test de Student, montre que les différences de population observées entre les cultures témoins et les cultures protégées sont significatives à P = 0,05 pour le 2e jour et hautement significatives à P = 0,01 pour les 6e, 8e et 10e jours.

3° Dans une deuxième série d'expériences, nous avons augmenté les effets de protection par l'emploi d'écrans de plomb de plus grande épaisseur. Les paramécies sont cultivées dans une chambre à température constante comportant une enceinte en bois et polystyrène pour les cultures témoins et deux châteaux de plomb de mêmes dimensions intérieures, dont les parois sont épaisses respectivement de 5 et 10 cm. Des sondes thermométriques assurent le contrôle de la régulation thermique pour les trois enceintes. Celles-ci sont placées à la même distance du sol et sont éloignées les unes des autres de 1 m environ. Les cultures sont pratiquées en tubes à hémolyse, placés eux-mêmes dans des bocaux de verre hermétiquement fermés. Dix à vingt tubes de culture contenant initialement deux paramécies sont prélevés toutes les 48 h pendant 8 ou 10 jours.

Les résultats de ces recherches montrent que la vitesse de croissance est diminuée chez les cultures protégées par des écrans de 5 cm d'épaisseur et l'est davantage pour les cultures vivant sous écran de plomb de 10 cm (*fig.* C). Les différences entre les cultures Pb 10 et les cultures témoins sont significatives au 2e jour, puis hautement significatives aux 4e, 6e et 8e jours. Les différences entre les cultures Pb 5 et les cultures témoins ne sont significatives que pour les 6e et 8e jours.

Des différences de croissance comparables se retrouvent dans les histogrammes (*fig.* D 1 et D 2) établis par numération des paramécies au 8e jour, chaque lot comportant 30 ou 40 tubes de culture. Les résultats observés sont hautement significatifs entre les cultures témoins et les cultures protégées. Les différences sont significatives à 95 % entre les cultures protégées par des écrans de 5 cm et les cultures effectuées sous écrans de 10 cm. Les taux d'inhibition de croissance, identiques dans ces deux expériences, sont de 35 % pour les cultures protégées par 5 cm de plomb et de 50 % pour les cultures effectuées sous écran de 10 cm. Des résultats identiques sont obtenus (histogramme D 3) pour des cultures pratiquées en ampoules scellées.

4° Dans le but de déceler la présence éventuelle de composés radioactifs dans les écrans de plomb utilisés, une mesure de l'activité γ des châteaux de plomb a été pratiquée à l'aide d'une sonde à scintillations γ (cristal INa de 2″-2″). Les impulsions ont été analysées à l'aide d'un sélecteur d'amplitude à 400 canaux [1]. L'activité γ, déterminée après stockage de 6 ou 12 h, est diminuée dans les deux dispositifs expérimentaux : elle est en moyenne 10 fois plus faible entre 0 et 2 MeV pour le château de 5 cm

et environ 25 fois plus faible pour les mêmes niveaux énergétiques dans le château de 10 cm par rapport à l'extérieur.

Discussion. Conclusions. — Les faits que nous rapportons montrent que les cultures de paramécies effectuées sous écrans de plomb voient leur croissance modifiée, soit retardée, soit inhibée par rapport à des cultures effectuées dans des conditions normales d'environnement.

L'intervention d'un facteur physique comme la température ou l'éclairement ou le rôle d'un agent toxique gazeux paraissent ne pas devoir expliquer ces résultats, puisque les cultures ont été pratiquées dans des conditions strictement identiques et que les modifications de croissance ont été observées aussi bien pour les cultures en tubes ouverts que pour les cultures en ampoules scellées. Le rôle, par contre, des radiations ionisantes naturelles peut être envisagé, l'emploi d'écrans de plomb pouvant, d'une manière générale, augmenter ou diminuer l'importance de l'ionisation due à ces radiations.

Une augmentation de l'ionisation à l'intérieur des enceintes de plomb peut être due, soit à la présence de composés radioactifs contenus dans le plomb, soit à l'émission de rayonnement secondaire créé en particulier par les particules à haute énergie du rayonnement cosmique sur les atomes de plomb. En fait, nous ne pensons pas que ces deux hypothèses puissent être retenues. En effet, les spectrographies pratiquées à l'intérieur des enceintes expérimentales ont montré une forte atténuation de l'activité γ et notamment pour les niveaux de faible énergie. Dans ces conditions, on peut en déduire que les modifications de croissance observées sont liées vraisemblablement à une diminution de l'ionisation dans les enceintes de culture.

En conclusion, les expériences que nous venons de rapporter semblent démontrer que les radiations ionisantes naturelles exercent, malgré leur faible intensité, leur activité sur les êtres vivants et créent probablement un état d'ionisation qui paraît indispensable pour la multiplication d'êtres unicellulaires. Nous chercherons à compléter ces conclusions par l'étude, actuellement en cours, de la croissance des paramécies après rétablissement du niveau initial de radioactivité au voisinage des cultures.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) M. le Professeur Blanc et M. Fontan (Centre de Physique Nucléaire de la Faculté des Sciences de Toulouse) ont bien voulu effectuer ces déterminations.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine,*
37, Allées Jules Guesdes, Toulouse.)

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Complexes par transfert de charge entre les agents mutagènes et le tétracyanoéthylène.* Note (*) de MM. **Paul Machmer** et **Jules Duchesne**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs mettent en évidence la formation de complexes par transfert de charge entre l'acridine, la 5-aminoacridine, la proflavine, d'une part, et le tétracyanoéthylène, d'autre part. La position des bandes d'absorption caractéristiques est déterminée et comparée à l'ordre des potentiels d'ionisation des électrons π de la série des agents mutagènes en cause.

Tout récemment, Lerman ([1]) mettait en évidence une relation entre l'activité mutagénique des molécules d'aminoacridine et leur intercalation entre les paires de bases des acides désoxyribonucléiques. En vue d'éclaircir le problème de la nature des forces régissant ces associations, on a pu montrer, dans une étude préliminaire, que les constituants des acides désoxyribonucléiques (nucléosides et nucléotides) sont susceptibles de réaliser des complexes par transfert de charge avec le chloranile ([2]).

La présente Note a pour but d'examiner si les agents mutagènes, eux-mêmes, sont susceptibles de former des complexes analogues avec un accepteur tel que le tétracyanoéthylène. C'est ainsi que l'acridine, la 5-aminoacridine et la proflavine ont été respectivement dissoutes dans le tétrahydrofurane en présence de tétracyanoéthylène. Dans ces conditions, on a observé instantanément un changement de couleur très caractéristique des solutions, ce qui laissait déjà supposer la formation de complexes par transfert de charge. Pour vérifier l'existence d'un tel mécanisme, on a enregistré, au moyen d'un spectrophotomètre Cary, modèle 10, les bandes d'absorption caractérisant les nouvelles transitions électroniques. Dans le tableau I, sont données les longueurs d'onde des maximums d'intensité, ainsi qu'une estimation relative de l'intensité des bandes.

Tableau I.

Complexes.	Maximums d'absorption (Å).	Intensité relative des bandes.
Acridine. Tétracyanoéthylène	$\sim$4 600	Faible
5-aminoacridine. Tétracyanoéthylène	$\sim$4 700	»
Proflavine. Tétracyanoéthylène	5 280	Forte

L'examen du tableau met en évidence l'évolution de degré de stabilité des différents complexes, puisqu'on sait que la nouvelle transition électronique, pour un même accepteur, correspond à une longueur d'onde d'autant plus grande que le complexe est stable ([3]). Selon les travaux de B. Pullman ([4]), d'autre part, la proflavine doit être caractérisée par un potentiel d'ionisation inférieur à celui de l'acridine, car les coefficients d'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée de ces deux

substances sont respectivement égaux à 0,40 et 0,49. Ces prédictions sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, puisque la bande caractérisant le complexe avec la proflavine est située à une longueur d'onde nettement plus élevée. Par contre, il semblerait que la 5-aminoacridine, où le coefficient d'énergie correspondant est égal à 0,35, devrait donner lieu à une bande de transfert située bien au-delà, du côté des grandes longueurs d'onde, de sa position réelle. Il y a donc ici une difficulté à réconcilier les observations avec une théorie trop simplifiée des transferts de charge.

Devant le succès de ces recherches, mettant en évidence la possibilité de réaliser des transferts de charge, tant avec les constituants des acides désoxyribonucléiques, qu'avec les agents mutagènes, notre laboratoire a entrepris l'étude de la nature des interactions entre ces agents, d'une part, et les DNA et leurs constituants, d'autre part. Les résultats préliminaires obtenus, qui indiquent déjà la possibilité d'une composante de transfert de charge, feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) L. S. Lerman, *J. Cell. Comp. Physiol.*, suppl. 1, 1964, p. 1.
(2) J. Duchesne, P. Machmer et M. Read, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2081.
(3) G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
(4) B. Pullman, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3255.

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

BIOCHIMIE. — *Identification du sulfate de prégnènolone dans le plasma humain normal.* Note (*) de M. **Jacques-Armand Bègue**, transmise par M. Léon Velluz.

Après introduction de sulfate de prégnènolone tritiée en 7α dans du plasma humain normal et chromatographie sur célite et sur papier, le sulfate isolé est solvolysé. Le stéroïde libre est purifié sur célite, acétylé par l'anhydride acétique marqué au ^{14}C et purifié en tant qu'acétate. Les mêmes opérations sont pratiquées sur un échantillon de prégnènolone témoin. Plusieurs recristallisations et calculs du rapport de radioactivité entre les deux isotopes, sur le stéroïde isolé du plasma et le témoin, permettent, par comparaison, de conclure à la présence de sulfate de prégnènolone dans le plasma à un taux de 5 μg/100 ml. Ces recherches, qui ont été réalisées sous la direction de S. Lieberman de la Columbia University, New York, se poursuivent actuellement afin d'isoler suffisamment de produit pour en présenter le spectre infrarouge.

Mode opératoire. — A 600 ml de plasma humain normal sont ajoutés 113 000 c/mn de sulfate de prégnènolone tritiée en 7α, d'activité spécifique égale à 30 000 c/mn/μg. Les protéines sont précipitées par 1200 ml d'acétone. Le précipité est rincé par du méthanol et le filtrat est évaporé sous vide jusqu'à réduction à 500 ml, de façon à chasser les solvants organiques. La phase aqueuse est alors transférée dans une ampoule à décanter et, après addition de 500 ml d'eau, de 100 ml de sulfate de pyridine 3 M, trois extractions selon la méthode de Norymberski ([5]) sont pratiquées avec 600, 300 et 150 ml de chloroforme. Le chloroforme est filtré sur sulfate de sodium anhydre et évaporé à sec. La pyridine en excès est chassée par évaporation avec du benzène et les sulfates présents sont convertis en sulfates d'ammonium par une nouvelle évaporation du résidu redissous dans le mélange ammoniaque concentrée-méthanol 1/4. Toutes ces évaporations ont lieu à une température inférieure à 50°. Le résidu est ensuite chromatographié sur silicagel Davison; 100 g de silicagel sont mis en suspension dans du chloroforme et versés sur une colonne de 5 cm de diamètre. Le résidu est repris en plusieurs fois par 200 ml de chloroforme et passé sur la colonne ([6]).

1re élution : 200 ml du mélange chloroforme-méthanol 19/1;
2e élution : 200 ml du mélange chloroforme-méthanol 9/1;
3e élution : 200 ml du mélange chloroforme-méthanol 1/1.

Ce dernier éluat contient les sulfates. Il est évaporé à sec. Le résidu, qui pèse 55 mg, est chromatographié sur célite dans le système ([3]) : isooctane 4, chloroforme 2, nor-butanol 0,8, méthanol 2, sulfate de pyridine (0,3 M) 2. La colonne est confectionnée avec 70 g de célite et, après collection des fractions, la place du pic de radioactivité est déter-

minée par comptage d'aliquots au compteur à scintillation Packard Tri-Carb : il est situé dans le troisième volume de rétention. Ce système sépare complètement le sulfate de prégnènolone du sulfate de déhydro-épiandrostérone. Après réunion des fractions correspondant au pic de radioactivité, l'extrait est chromatographié sur papier pendant 4 h dans le système ([1]) : éther isopropylique 5, ligroïne B 2, butanol tertiaire 3, ammoniaque concentrée 1, eau 9. Après scanning de la bande et révélation d'un témoin par l'acide phosphomolybdique, la zone radioactive est éluée par du méthanol. Le sulfate est transformé en sel de pyridinium après partage entre le sulfate de pyridine 0,3 M et le chloroforme. L'extrait est lavé avec un peu d'éther exempt de peroxydes. Un spectre infrarouge est réalisé, mais la quantité trop faible de sulfate et la présence d'impuretés ne permettent pas de conclure. A ce stade, le rendement de la méthode est de 65 %.

La fraction disponible après le spectre, soit 50 000 c/mn, est solvolysée selon la technique de Burstein et Lieberman ([2]). Après reprise par l'acétate d'éthyle et lavage de ce dernier, une nouvelle chromatographie sur célite est pratiquée sur une colonne de 10 g dans le système : isooctane 9, benzène 1, méthanol 4, eau 1. Le pic de radioactivité apparaît dans le second volume de rétention. L'extrait, après réunion des fractions est acétylé avec de l'anhydride acétique marqué au ^{14}C. L'acétylation est réalisée simultanément, dans des conditions rigoureusement identiques, sur un témoin de prégnènolone (21 µg, 204 000 c/mn en tritium, soit 9 700 c/mn µg) et l'anhydride acétique marqué est dilué par de l'anhydride acétique non marqué, pour que le rapport de radioactivité $^{3}H/^{14}C$ du témoin soit voisin de 12. Après acétylation, le témoin et l'échantillon analytique sont chromatographiés sur papier avec de la ligroïne C pendant 2 h. Les plages de radioactivité repérées par scanning sont éluées au méthanol. A chaque éluat sont ajoutés 12 mg d'acétate de prégnènolone et une chromatographie en couche mince est pratiquée dans le chloroforme. Après élution, les témoins et l'échantillon sont recristallisés dans la ligroïne C jusqu'à constance du rapport de radioactivité.

Échantillon analytique.		Témoin.	
Eaux mères.	Cristaux.	Eaux mères.	Cristaux.
8,27	9,08	13,08	13,58
9,49	9,59	13,13	13,58
9,07	9,67	-	-
$\frac{^{3}H}{^{14}C} = 9,37$		$\frac{^{3}H}{^{14}C} = 13,35$	

Les moyennes des deux rapports donnés par les cristallisations finales sont utilisées pour le calcul qui est précédé d'un nouveau comptage des témoins et des échantillons, pendant 20 mn chacun, et correction du quenching dû au méthanol lors du comptage du sulfate de prégnènolone

introduit au début (113 000 c/mn comptés avec 1 ml de méthanol dans la solution toluénique de POPOP et PPO; après correction, 218 000 c/mn). L'activité spécifique de la prégnènolone est établie d'après la formule

$$\text{a.s.}\ \frac{^{3}\text{H}}{\text{P}} = \frac{\left(\frac{^{3}\text{H}}{^{14}\text{C}}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{3}\text{H}}{^{14}\text{C}}\right)_{\text{témoin}}} \times \text{a. s.}\ \frac{^{3}\text{H}}{\text{témoin}},$$

ou

$$\frac{9,37}{13,35} \times 9\,700 = 6\,800\ \text{c/mn/}\mu\text{g},$$

c'est-à-dire 218 000/6 800, soit environ 32 μg de prégnènolone dont il faut retrancher le poids apporté par le traceur, 32-4 μg, soit enfin 28 μg pour 600 ml de plasma ou 4,6 μg/100 ml de prégnènolone. Cette quantité est du même ordre que celle évaluée par un dosage du sulfate selon la technique au bleu de méthylène de Vlitos modifiée par Crépy et coll. (4). Cette estimation pratiquée sur un aliquot avant la solvolyse avait donné 45 μg de sulfate pour 600 ml de plasma, c'est-à-dire environ 33 μg de prégnènolone.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) E. E. Baulieu, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 20, 1963, p. 900.
(2) S. Burstein et S. Lieberman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5235.
(3) H. Calvin, Communication personnelle.
(4) O. Crépy et F. Rulleau-Meslin, *Rev. Franç. Ét. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 283.
(5) J. Mc Kenna et J. K. Norymberski, *Biochem. J.*, 76, 1960, p. lx.
(6) G. W. Œrtel, *Biochem. Z.*, 339, 1963, p. 135.

(Faculté de Médecine, Chimie biologique, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)

BIOCHIMIE APPLIQUÉE. — *Intérêt de la spectrophotométrie de flamme par absorption atomique pour le microdosage couplé du cuivre et du zinc dans les milieux biologiques.* Note (*) de MM. **François Rousselet** et **Maurice-Louis Girard**, présentée par M. Jean Lecomte.

La spectrophotométrie de flamme par absorption atomique se prête au dosage en série, sans autre manipulation préalable qu'une simple dilution, du cuivre et du zinc dans les milieux biologiques.

L'extrême sensibilité requise peut être obtenue par l'emploi de lampes à cathode creuse en laiton, particulièrement émissives, et d'un système d'enregistrement de haute performance.

L'incertitude sur un dosage peut ne pas dépasser 2 % pour des concentrations de l'ordre de 1.10^{-7}.

Dans une Note récente ([1]), nous avons souligné les perspectives offertes en Biologie par la spectrophotométrie de flamme par absorption atomique, dont les qualités de sensibilité et de spécificité se doublent de qualités de simplicité et de rapidité, lorsque les manipulations préliminaires au dosage peuvent se réduire à la simple dilution de l'échantillon. En contre-partie, la facilité ainsi offerte implique que la concentration finale de l'élément à doser se trouve dans la zone de sensibilité optimale de la méthode pour le cation considéré.

C'est cette condition qui crée toute la difficulté du dosage du cuivre et du zinc dans les milieux biologiques, à l'exemple du sérum sanguin, dont la faible teneur en ces métaux interdit, *a priori*, toute dilution préalable. L'analyse industrielle, par contre, peut échapper au dilemme précédent, puisque les concentrations finales (entre 1.10^{-6} et 1.10^{-5}) restent dans des limites où la précision analytique est satisfaisante. On comprend ainsi pourquoi, dans ce domaine, l'absorption atomique a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Les interférences, ici, sont en effet relativement peu importantes en dehors de celle des silicates ([2]). Quant à la diminution de l'absorption due au zinc en présence de grandes quantités de cuivre et d'aluminium, elle semble due à l'accroissement de la viscosité du milieu.

En Biochimie, seuls les ions minéraux importants seraient susceptibles de modifier l'absorption du cuivre et du zinc. Nous avons vérifié qu'il n'en était rien de la façon suivante :

Ces deux éléments ont été dissous à la dose de 1 μg/ml dans un soluté artificiel composé de :

Cl^-.....	5,30 g/l	Na......	3,20 g/l	Ca......	0,100 g/l
PO_4^{3-}...	0,050 »	K.......	0,200 »	Mg......	0,020 »

L'analyse de ce mélange ne montre pas d'interférence notable pour le cuivre, comme pour le zinc, puisque les résultats ne diffèrent pas plus de 2 % de ceux fournis par les mêmes métaux en solution aqueuse simple.

Nous avons fait les mêmes constatations en ce qui concerne l'incidence éventuelle du pH; en particulier, des solutions acides (HCl 0,1 N, N, HNO_3, 10 N, ...) ne modifient pas l'absorption, contrairement à ce qu'avaient observé Gidley et Jones [2] qui utilisaient, il est vrai, un brûleur en laiton et non en acier inoxydable comme celui dont nous disposons.

Pour juger d'une éventuelle interférence des protéines, importants constituants organiques habituels des milieux vivants, sur l'absorption atomique de ces métaux, nous avons surchargé respectivement de 1.10^{-6} de zinc et de cuivre des dilutions de protéines humaines correspondant à des sérums dilués au 1/20, au 1/10, au 1/5. Le pourcentage de la surcharge retrouvée a été respectivement pour le zinc de 99,5, 97, 92 et pour le cuivre de 98, 97 et 93. Les mêmes expériences réalisées avec des protéines privées d'ions minéraux par dialyse, puis par passage sur résines échangeuses d'ions, ont conduit à des résultats très voisins.

En comparant les pourcentages précédents avec les débits correspondants du pulvérisateur, on constate un parallélisme satisfaisant. Il semble donc logique de rapporter, ici encore, à la seule variation de la viscosité les différences observées entre des solutions plus ou moins chargées en protéines.

Les dilutions au 1/5 conduisent donc à des résultats notablement erronés et, de plus, se trouvent responsables de dépôts de matières solides qui obstruent rapidement la fente du brûleur. Il apparaît ainsi que le taux de dilution au 1/10 représente le minimum à utiliser ici.

Or cette dilution du sérum, techniquement nécessaire, entraîne une diminution correspondante de la teneur en cuivre et en zinc, qui passe ainsi environ de 1.10^{-6} à 1.10^{-7}. On se trouve alors en dehors de la zone habituelle, où la méthode fournit la précision recherchée en pathologie.

Deux possibilités s'offrent alors à l'analyste pour opérer les mesures dans les conditions requises : procéder à une concentration préalable des éléments à doser ou accroître la sensibilité de la méthode.

Jusqu'ici, c'est surtout à la première possibilité que les analystes ont fait appel pour le dosage du cuivre et du zinc, en procédant soit à une minéralisation préalable, soit plus simplement à une extraction en phase organique de complexes dithiocarbamiques.

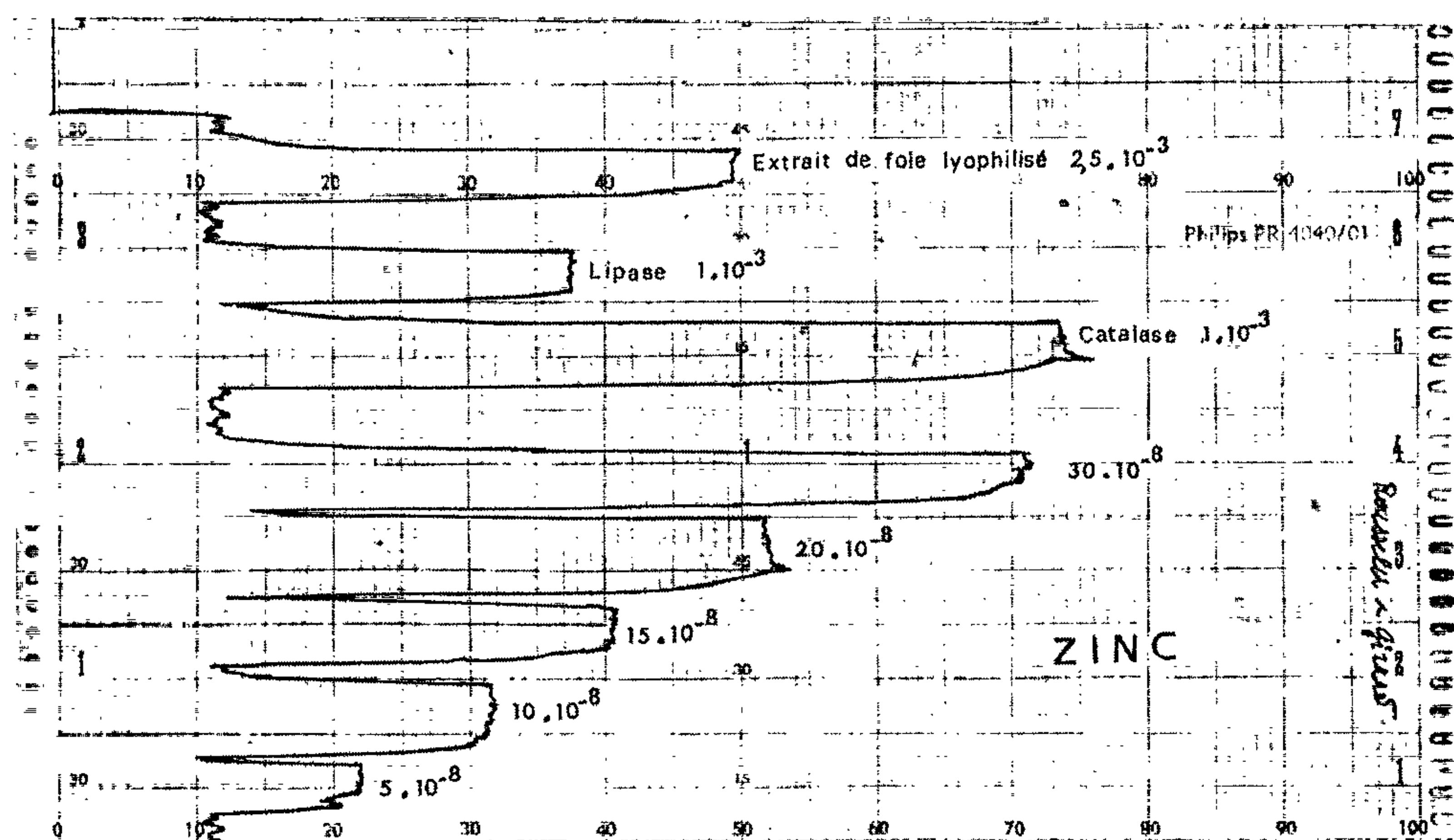
Pour être à même de pratiquer la simple dilution, il paraît donc nécessaire de faire appel à la seconde possibilité : augmenter la sensibilité de la technique, c'est-à-dire améliorer le rapport signal/bruit du système.

Contrairement à K. Fuwa et coll. [3] qui, pour accroître le signal, sont contraints d'utiliser des grandes longueurs de flamme (jusqu'à 91 cm), nous préférons agir sur la diminution du facteur bruit grâce à l'emploi :

— d'une lampe à cathode creuse en laiton, remplie d'argon, et dont la brillance et la stabilité se sont révélées supérieures à celles des lampes commerciales essayées. Dans cette lampe, construite par nos soins, la

totalité de la surface extérieure de la cathode se trouve isolée et par suite l'énergie dissipée intégralement concentrée dans la cavité. L'emploi du laiton présente, en outre, l'avantage de permettre les dosages successifs du cuivre et du zinc par un simple changement de longueur d'onde;

— d'un système d'enregistrement, précédé d'un filtre amortissant considérablement les variations erratiques, dues principalement au photomultiplicateur. Le filtre utilisé comporte un jeu de condensateurs interchangeables, dont les valeurs s'étagent entre 0,5 et 16 μF, montés en parallèle sur l'entrée de l'adaptateur d'impédance. En outre, l'introduction, en série et entre les condensateurs, soit de résistances, soit de selfs de forte valeur permet, en fonction de l'importance du bruit de fond, de choisir la combinaison la plus favorable.



En apparence comparables, le problème analytique du cuivre et celui du zinc présentent pourtant des difficultés de résolution sensiblement différentes.

Le cuivre, toutes proportions gardées, se montre en effet quatre fois moins absorbant que le zinc. Il exige donc une amplification du signal accrue pour que le dosage conserve la même précision. Un taux d'amplification élevé est heureusement rendu possible par le fait que la raie de résonance du cuivre ($\lambda = 324{,}7$ nm) s'inscrit dans une région du spectre techniquement assez favorable, où les absorptions propres à l'atmosphère et à la flamme se trouvent relativement modérées. De plus, autre avantage compensateur, la raie émise par la cathode se révèle assez intense et stable.

Dans le cas du zinc, les difficultés proviennent des deux facteurs suivants :

— La position de la raie de résonance dans l'ultraviolet lointain ($\lambda = 213{,}8$ nm). Dans cette zone, l'absorption par l'atmosphère n'est

plus négligeable, tout en restant encore très inférieure à celle des flammes utilisées (air-acétylène et air-butane). Dans nos conditions opératoires, en effet, la densité optique propre aux flammes (il s'agit d'un fond continu) peut atteindre jusqu'à 0,25, soit une valeur 17 fois plus importante que celle fournie par la pulvérisation d'une solution contenant 1.10^{-7} de zinc. Par suite, la stabilité de la flamme posera donc, pour le dosage de ce métal, une condition impérative.

— La relative instabilité de l'émission des lampes au zinc. Avec certains modèles, les fluctuations spontanées se traduisent par des déplacements de la ligne de base comparables à ceux que produiraient 1.10^{-7} de zinc. En outre, la volatilisation assez rapide du zinc contraint à utiliser de faibles intensités pour éviter la destruction de la cathode et pour réduire l'autoabsorption. Il est vrai que nos lampes à cathode de laiton apparaissent à la fois plus stables, robustes et émissives que celles à cathode de zinc pur. La proximité, à côté de la raie de résonance utilisée pour le zinc (213,8 nm), de raies du cuivre (216,51, 217,89, 218,17 nm en particulier) ne constitue pas un obstacle avec un système monochromateur de résolution suffisante, comme c'est le cas avec l'appareil de base que nous utilisons (Perkin-Elmer 303), soit 0,6 nm avec une fente de 1 mm et 0,2 nm avec une fente de 0,3 mm.

Grâce à l'étude précédente et aux améliorations proposées, il devient alors possible d'obtenir des enregistrements à ce point favorables que l'absorption atomique d'une solution contenant 1.10^{-7} de zinc se traduit graphiquement par une élongation de 50 mm, appréciable et reproductible à 1 mm près.

Dans le cas du cuivre pour une même concentration, l'incertitude est de l'ordre de 4 %.

Nous aurons, par ailleurs, l'occasion de publier de nombreux résultats justifiant tout l'intérêt de l'absorption atomique en biochimie.

La figure est destinée à démontrer la valeur de cette méthode. Ce graphique représente l'enregistrement obtenu avec des concentrations en zinc égales respectivement à 5, 10, 15, 20 et 30.10^{-8} (0,05 à 0,30 μg/ml), ainsi que des dosages effectués sur deux préparations enzymatiques, une catalase hépatique d'origine bovine (« Calbiochem ») et une lipase de pancréas de porc (« Mann research laboratories ») dissoutes à raison de 1 mg/ml. Le dernier dosage enfin correspond à une poudre de foie lyophilisée de notre fabrication (2,5 mg/ml).

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) M. L. Girard et F. Rousselet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1501.
(2) J. A. F. Gidley et J. T. Jones, *Analyst.*, 85, 1960, p. 249.
(3) K. Fuwa, P. Pulido, R. Mc Kay et B. L. Vallee, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 2407.

(*Chaire de Biochimie appliquée, Faculté de Pharmacie et Laboratoire Central de Biochimie, Hôpital Lariboisière, Paris.*)

HISTOCHIMIE. — *Étude sur la localisation de groupes sulfhydryles* (—SH) *dans la laine et la peau de mouton.* Note (*) de M. **Joseph Szymanek**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

De nombreuses études sur les protéines pour évaluer la teneur en cystéines et cystines de la laine ont été publiées au cours de ces dernières années. Elles se rapportent à des analyses qualitatives et quantitatives, mais sans en préciser la localisation. Quant aux liaisons de —SH et —S—S *in vitro*, la laine ou la peau de mouton n'en ont pas été sujet d'investigation.

A. Giroud et H. Boulliard [(10), (11), (12)] ont exploré à cet égard particulièrement la châtaigne de cheval et les cornes de bovidés, en appliquant la réaction de M. Chèvremont et J. Frédéric (6) basée sur la réduction du ferricyanure ferrique en ferrocyanure ou bleu de Prusse. La netteté de la réaction dépend du matériau étudié et du temps variant entre 3-6 mn, elle peut conduire à une coloration trop intense et diffuse. On reproche à cette réaction qu'elle peut aussi se produire avec les groupes terminaux de $—NH_2$.

D'après E. Fauré-Fremiet (17), les excitations mécaniques ou lumineuses donneraient lieu à la formation de —SH dans les amibocytes des Annélidés. R. Ephroussi, le constate dans les tissus lésés ou intoxiqués en culture. L. Rapkin signale, cependant, la présence de —SH au cours de l'activité cellulaire notamment au cours de la mitose.

J. M. Gillespie et coll. [(8), (9)] recourent dans leur étude de groupements disulfures à la réduction au borohydrure de sodium pour éviter d'introduire l'élément soufre par l'acide thioglycolique dans la réaction. Mais ici le groupement —S—S est réduit en —SH, ainsi cette réaction ne se prête pas à la localisation de —SH seuls préexistant dans la laine ou la peau, but que nous nous sommes proposé. La plupart des observations ont été faites sur les matériaux de rats.

Pour localiser le groupe —SH seul, nous avons appliqué la réaction de Barrnett et Seligman [(1), (2), (3)] basée sur le traitement des coupes

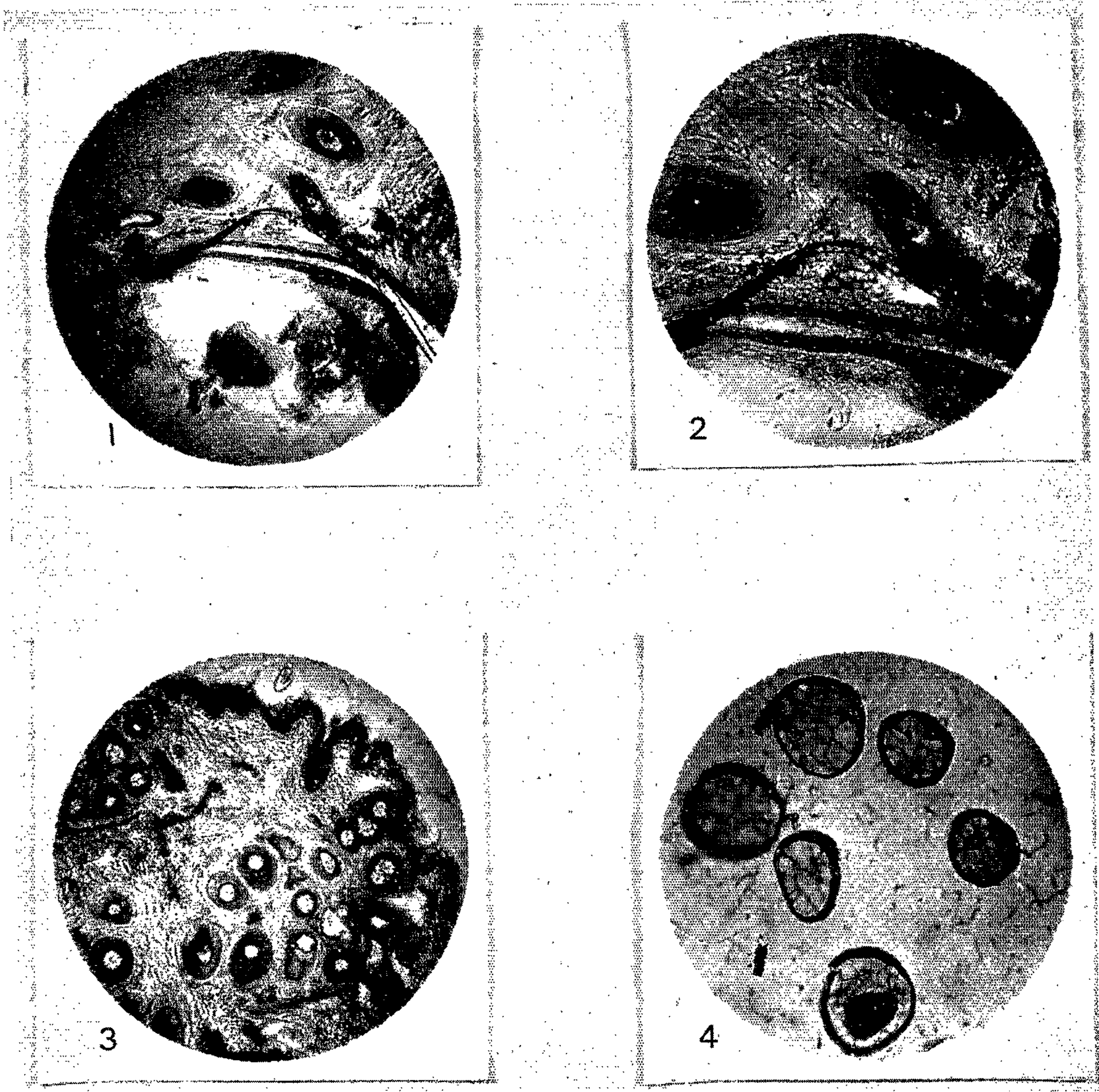
Explication des Figures.

Fig. 1. — Coupe de peau de mouton mérinos; les follicules, les bulbes et la partie intradermique de la fibre révèlent la présence de—SH; la partie extradermique semble en être exempte (G × 80).

Fig. 2. — La même coupe grossie 160 fois, la coloration de —SH s'étend sur les couches folliculaires de Huxley et de Henly.

Fig. 3. — Coupe de peau montrant l'extension de la réaction de —SH sur les couches de Huxley, de Henley et sur l'assise de Malpighi (G × 80).

Fig. 4. — Coupes transversales de fibres de laine de mouton de la race anglaise « black face »; la réaction se manifeste concentriquement dans la région subcuticulaire et parfois dans la partie médullaire (G × 80).


1
2
3
4

par le disulfure de 2.2'-dihydroxy-6.6' dinaphtyle à la température de 50°C pendant 1 h et ensuite, sur un virage coloré déterminé par le diazoïque bleu stable (blue fast ou Echtblau) qui est un diazotate de *p*-chloro-di-*o*-anisidine tamponné à pH 7,4. G. Gomori [13] a appliqué comme azoïque le néotétrazolium dans ses recherches sur les tissus de rat.

Les fragments de peau de mouton ont été fixés au milieu de Bouin formolé, les fibres de laine ont été seulement dégraissées et n'ont pas été fixées et ont été traitées en coupes transversales et en vue longitudinales ; les coupes de peau de 20 μ environ ont été collées à la gélose et collodionées après le déparaffinage pour éviter le décollement pendant le traitement avec le réactif de DDD.

Nous remarquons sur la figure 1, représentant une coupe perpendiculaire de la peau que les follicules, la partie intradermique de fibre et la couche malpighienne (*fig.* 3) sont particulièrement chargées en sulfhydryles, la partie extradermique de fibres en est presque exempte. La figure 2 qui est à un grossissement double de la figure 1 nous montre que les couches folliculaires de Huxley et de Henly révèlent également une forte teneur en —SH ; en passant il convient de remarquer que certains follicules peuvent donner naissance à deux fibres (*fig.* 3).

L'intensité de la coloration par le copulant azoïque varie selon les follicules et passe du bleu, rouge au brun. Après un blocage du groupe —SH par un réactif mercurique comme le parachloromercuribenzène ou la solution iodo-iodurée chlorhydriquée la réaction de DDD aboutit à une coloration très pâle.

Les fibres de laine traitées par la méthode DDD se colorent selon leur origine et leur état microanatomique, la cuticule cependant reste incolore. Les fibres de mérinos se colorent en rouge ou rose autant que le réactif pénètre dans la région médullaires que maints auteurs dénomment à tort région « corticale » — lapsus fortement accrédité —. Les fibres de la race de mouton anglaise « black face » qui présentent en grande partie une région médullaire altérée ou mélanisée se colorent dans leur partie médullaire centrale en brun pâle entourée par une couche subcuticulaire plus riche en —SH colorée en violet (*fig.* 4) ; cette coloration en violet se rencontre dans quelques coupes aussi au centre de celles-ci. Les fibres de mohair se colorent diversement probablement selon la teneur en groupes sulfhydryles. Dans les fibres de cachemire nous n'avons constaté aucune réaction de —SH ; il est possible que ces fibres étant très blanches aient subi un blanchiment oxydant.

Les coupes de peau et de fibres qui ont été traitées d'après Gillespie [8] par le réducteur de borohydrure sodique se colorent beaucoup plus intensément, la coloration s'étend dans les coupes de peau même au tissu conjonctif, très probablement par suite de la réduction des groupes —S—S en —SH.

La cystéine et la cystine ou encore la méthionine semblent jouer un rôle dans la production de la laine; P. S. Reis et P. G. Schinckel ([21]) signalent que ces composés combinés avec de la caséine ou la gélatine administrés dans l'alimentation du mouton augmentent la production de la laine de 16 à 37 %.

(*) Séance du 1er mars 1965.

([1]) R. J. Barrnett et A. M. Seligman, *Science*, 116, 1952, p. 323-327.
([2]) R. J. Barrnett et A. M. Seligman, *J. Nation. Cancer Inst.*, 13, 1952, p. 25.
([3]) R. J. Barrnett et A. M. Seligman, *Ibid.*, 14, 1954, p. 769.
([4]) J. Brachet, *Arch. Biol.*, 51, n° 2, 1940, p. 151.
([5]) J. Brachet, *Ibid.*, 51, n° 2, 1940, p. 167.
([6]) M. Chèvremont et J. Frédéric, *Arch. Biol.*, 54, n° 4, 1943, p. 589.
([7]) J. M. Gillespie, *Nature*, 183, 1959, p. 322.
([8]) J. M. Gillespie, J. I. O'Donnell, E. O. P. Thompson et E. P. Woods, *J. Text. Inst.*, 51, n° 12, 1960, p. 1, T 703-716.
([9]) J. M. Gillespie, P. J. Reis et P. O. Schinckel, *Austr. J. Biolog. Sc.*, 17, n° 2, 1964, p. 548-560.
([10]) A. Giroud et H. Bulliard, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 14, n° 2, 1932.
([11]) A. Giroud et H. Bulliard, *Bull. Histol. Appl.*, 11, 1934.
([12]) A. Giroud et H. Bulliard, *Arch. Anatom. Microsc.*, 31, n° 2, 1935.
([13]) G. Gomori, *Quart. J. Microscop. Sc.*, 97, 1956, p. 1-9.
([14]) W. J. Harper et D. H. Brown, *J. Dairy Sc.*, 47, n° 5, 1964, p. 548-549.
([15]) Klaus Schocken, *Science*, 116, n° 2, 1952, p. 544-546.
([16]) M. J. Knox et Ryohei Ogura, *Arch. Biochim. Cosmetol.*, 63, n° 7, 1963-1964, p. 544-546.
([17]) J. Panijel, *Les problèmes de l'Histochimie et la Biologie cellulaire*, Hermann et Cie, Paris, 1951.
([18]) L. Rapkin, E. Chatton et A. Lwoff, *C. R. Soc. Biol.*, 106, 1931, p. 626.
([19]) L. Rapkin, *C. R. Soc. Biol.*, 112, 1933, p. 790.
([20]) L. Rapkin, *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 1729.
([21]) P. J. Reis et P. O. Schinckel, *Sciences*, 17, n° 2, 1964, p. 532-547.

(*Conservatoire des Arts et Métiers, Laboratoire de Filature, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Caractérisation d'une polyphosphate-AMP-phosphotransférase dans* Corynebacterium xerosis. Note [*] de MM. **Guy Dirheimer** et **Jean-Pierre Ebel** [1], transmise par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Les auteurs décrivent la purification d'une polyphosphate-adénylate-phosphotransférase à partir de *Corynebacterium xerosis*. En éliminant de la préparation enzymatique l'adénylate-kinase et les nucléotides libres, ils apportent des arguments en faveur d'une phosphorylation directe de l'AMP en ADP par les polyphosphates de longue chaîne, sans passage intermédiaire par l'ATP. Les principales propriétés de l'enzyme sont étudiées.

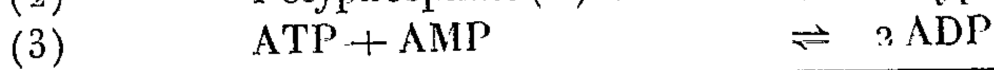
Deux types d'enzymes permettant d'obtenir des phosphorylations par des polyphosphates inorganiques ont été purifiés jusqu'à présent. Le premier, mis en évidence dans la levure par Hoffmann-Ostenhof et coll. [2] et purifié à partir d'*Escherichia coli* par Kornberg et coll. [3], permet la phosphorylation de l'ADP en ATP. Le deuxième isolé par Szymona à partir de *Mycobacterium phlei* [[4] à [7]] et par nous-mêmes à partir de *Corynebacterium xerosis* [[8], [9]] réalise la phosphorylation par les polyphosphates, du glucose et de la glucosamine en glucose-6-phosphate et glucosamine-6-phosphate. Un troisième type de réaction où interviennent des polyphosphates avait été postulé par Winder et Denneny [10] chez *Mycobacterium smegmatis*. Ces auteurs avaient en effet constaté la phosphorylation de l'AMP en ADP en présence de polyphosphates et d'extraits bactériens sans cellules et en avaient déduit l'existence d'enzymes catalysant la réaction :

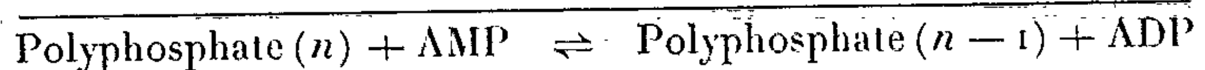


$$(1)\qquad \text{Polyphosphate}\,(n) + \text{AMP} \rightarrow \text{Polyphosphate}\,(n-1) + \text{ADP}.$$

Cette phosphorylation retrouvée par Szymona [6] chez *Mycobacterium phlei* pouvait cependant s'expliquer, en présence de préparations enzymatiques non purifiées, par l'action conjuguée d'une polyphosphate-ADP-phosphotransférase et de l'adénylate-kinase selon les réactions :







$$\begin{array}{lll} (2) & \text{Polyphosphate}\,(n) + \text{ADP} & \rightleftharpoons \text{Polyphosphate}\,(n-1) + \text{ATP} \\ (3) & \text{ATP} + \text{AMP} & \rightleftharpoons 2\,\text{ADP} \\ \hline & \text{Polyphosphate}\,(n) + \text{AMP} & \rightleftharpoons \text{Polyphosphate}\,(n-1) + \text{ADP} \end{array}$$

C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant de vérifier l'existence chez *Corynebacterium xerosis* d'une polyphosphate-AMP-phosphotransférase catalysant directement la réaction (1) et de purifier les préparations enzymatiques responsables de cette activité [[9], [11]].

La réaction enzymatique a été effectuée dans un mélange réactionnel contenant 10 μmoles d'adénylate de sodium, 1,5 μmole de phosphate polyphosphorique (sel de Graham), 0,6 μmole de $MgCl_2$ et 4,7 μmoles de tampon Tris [17]-HCl, pH 6,5 dans un volume de 0,1 ml, auquel on

a ajouté 0,1 ml de préparation enzymatique. Après 1 à 3 h d'incubation à 37° la réaction a été arrêtée par acidification chlorhydrique. L'ADP formé a été caractérisé par chromatographie sur papier avec le solvant [12] acide isobutyrique-eau-ammoniaque (66 : 33 : 1 *v/v*), puis élué et dosé par absorption dans l'ultraviolet à 260 mμ. L'utilisation de polyphosphates marqués au ^{32}P a permis de mettre en évidence un transfert de la radioactivité au niveau de l'ADP. Cependant, dans ce cas, une chromatographie unidimensionnelle avec le solvant isobutyrique est insuffisante, l'orthophosphate pouvant se former par hydrolyse du polyphosphate se plaçant au même niveau que l'ADP. Cette cause d'erreur est évitée par une chromatographie bidimensionnelle avec, dans la première dimension, le solvant isobutyrique déjà décrit et dans la deuxième, le solvant [13] isopropanol/eau/acide trichloracétique/ammoniaque (70 ml : 30 ml : 5 g : 0,3 ml).

L'enzyme a été purifiée de la manière suivante : un extrait brut a été obtenu par broyage avec la presse de Hughes [14] de bactéries congelées à — 60°. Le broyat a été repris par du tampon Tris-HCl 0,05 M, pH 7,4 et centrifugé pendant 15 mn à 16 000 t/mn. Cet extrait a ensuite été passé sur une colonne de « Sephadex G-100 » en présence du tampon précédent. Ce traitement permet (*fig.* 1) de séparer les protéines à activité polyphosphate-AMP-phosphotransférasique (fractions 10-16) de la majeure partie de celles qui présentent une activité adénylate-kinasique (fractions 17-18). De plus, cette méthode permet de débarrasser les protéines enzymatiques de petites molécules nucléotidiques et autres qui passent dans les dernières fractions (fractions 30 à 43). L'enzyme éluée de la colonne est débarrassée de la plus grande partie des acides nucléiques qui la contaminent, par une précipitation au sulfate de protamine à pH 6. On fait ensuite une précipitation fractionnée au sulfate d'ammonium. La fraction précipitée entre 50 et 75 % de saturation en sulfate d'ammonium est redissoute, amenée à pH 6 et adsorbée sur phosphate de calcium préparé selon Keilin et Hartree [15]. Après lavage du phosphate de calcium par du tampon Tris-HCl, l'enzyme a été éluée par du tampon phosphate monopotassique-disodique 0,025 M, pH 7,4. Enfin, dans certains cas, pour débarrasser l'enzyme des dernières traces d'activité adénylate-kinasique qui la contaminaient (fraction 14), nous l'avons centrifugée pendant 14 h à 22 000 t/mn sur un gradient linéaire de concentration de saccharose réalisé avec des solutions à 5 et 20 % de saccharose dans du tampon Tris-HCl 0,05 M, pH 7,4. Toutes les opérations de purification ont été entreprises entre 0 et 5°. L'enrichissement rapporté aux protéines est de l'ordre de 30 fois pour l'éluat du phosphate de calcium et de 60 fois pour les fractions les plus riches du gradient de saccharose. L'activité spécifique de ces dernières était de 60 μmoles d'AMP phosphorylées en 1 h à 37° par milligramme de protéine. L'obtention d'une préparation enzymatique débarrassée d'activité adénylate-kinasique et de nucléotides libres susceptibles de catalyser les réactions (2) et (3), élimine la possibilité de

passage par ces réactions et démontre l'existence d'une polyphosphate-adénylate-phosphotransférase catalysant directement la réaction (1).

Avec cette préparation enzymatique purifiée, on obtient la phosphorylation de l'AMP en présence de polyphosphates inorganiques de longue chaîne (sel de Graham ou sel de Kurrol), mais non en présence d'orthophosphate, de pyrophosphate ou de trimétaphosphate. Les autres ribonucléosides-5'-monophosphates (GMP, UMP, CMP, IMP) ne sont pas phosphorylés dans les mêmes conditions, de même que l'adénosine-3'-monophosphate. En remplaçant les nucléotides par les nucléosides correspondants, nous n'avons pas obtenu de phosphorylation en nucléosides monophosphates. L'enzyme semble donc spécifique de l'adénosine-5'-monophosphate et des polyphosphates de longue chaîne.

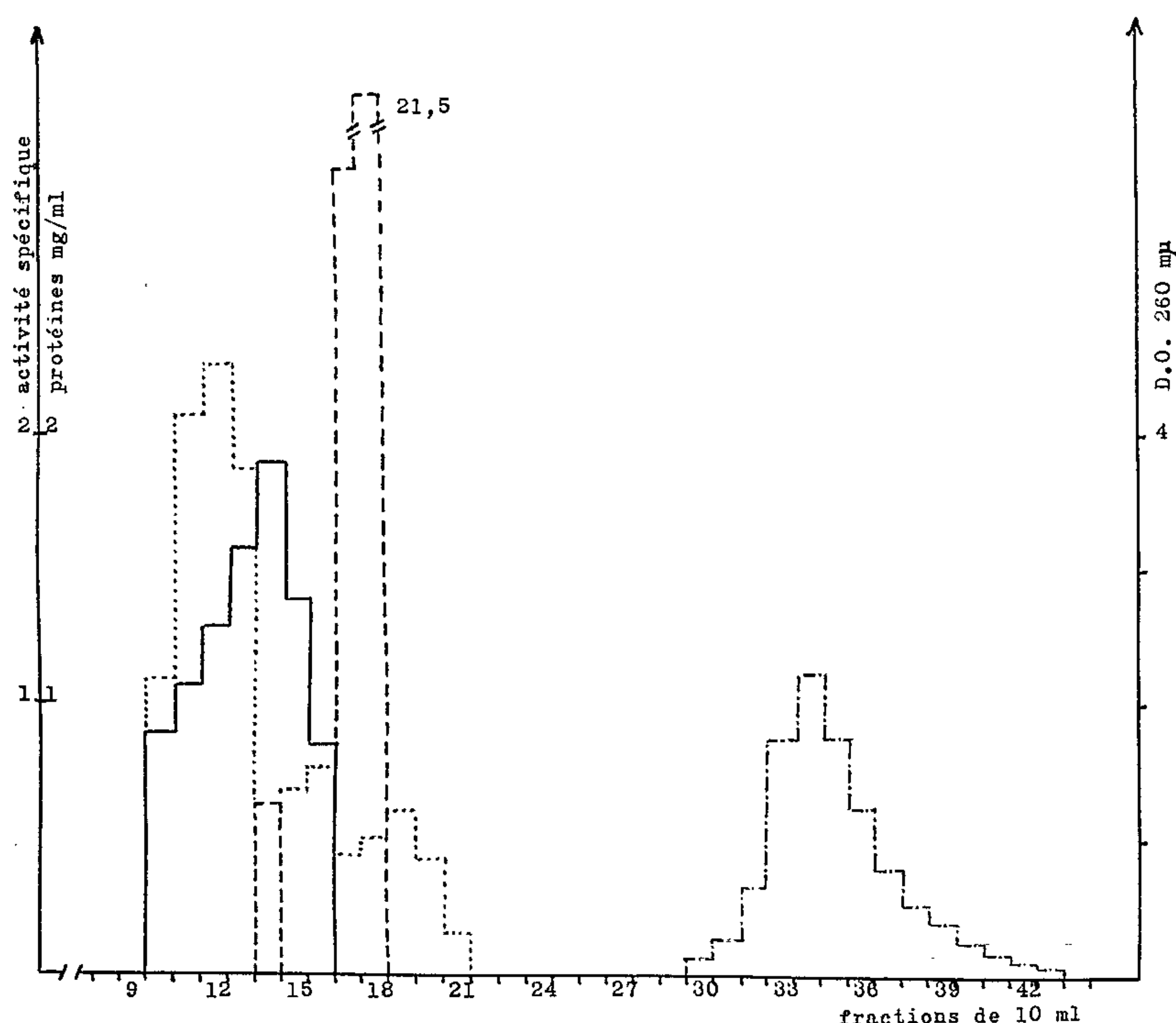


Fig. 1. — Filtration sur gel de dextrane (Sephadex G 100) d'un extrait brut de *Corynebacterium xerosis*.

.... protéines dosées par la technique de Lowry et coll. (1951);
—·—·— absorption à 260 mμ;
———— activité polyphosphate-adénylate-phosphotransférasique;
------- activité adénylate-kinasique.

Conditions opératoires : volume d'extrait chromatographié : 10 ml; hauteur du lit de Sephadex : 500 mm; diamètre de la colonne : 28 mm.

Les caractéristiques des préparations enzymatiques purifiées sont : un pH optimal à 6,5, une activation par les ions Mg^{++}, Ca^{++} et Mn^{++}, pas d'activation par le sulfate d'ammonium. Leur activité est inhibée par l'EDTA et le fluorure de potassium. Elle n'est pratiquement pas inhibée par le monoiodacétate et le parachloromercuribenzoate de sodium

aux doses respectives de 10 et de 0,20 µmoles/ml de mélange réactionnel. Enfin, cette enzyme présente une bonne stabilité à 0°, alors qu'au-dessus de 45° on constate une baisse sensible de son activité.

La mise en évidence d'une polyphosphate-adénylate-phosphotransférase chez *Corynebacterium xerosis* apporte un argument de plus à la théorie du rôle de réserve d'énergie des polyphosphates, montre une voie d'utilisation supplémentaire de ces polyphosphates et permet d'envisager leur métabolisme chez cette bactérie ([16]).

(*) Séance du 22 mars 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Suzanne Schild.

(2) O. Hoffmann-Ostenhof, J. Kenedy, K. Keck, O. Gabriel et H. W. Schönfellinger, *Biochim. Biophys. Acta*, 14, 1954, p. 285.

(3) A. Kornberg, S. R. Kornberg et E. S. Simms, *Biochim. Biophys. Acta*, 20, 1956, p. 215.

(4) M. Szymona, *Bull. Acad. Polon. Sc.* (Sér. Sc. biol.), 4, 1956, p. 121.

(5) M. Szymona, *Bull. Acad. Polon. Sc.* (Sér. Sc. biol.), 5, 1957, p. 379.

(6) M. Szymona, *Acta Biochim. Polon.*, 9, 1962, p. 165.

(7) M. Szymona et W. Ostrowski, *Biochim. Biophys. Acta*, 85, 1964, p. 283.

(8) G. Dirheimer et J. P. Ebel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2850.

(9) G. Dirheimer, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Strasbourg, 1964.

(10) F. G. Winder et J. M. Denneny, *J. Gen. Microbiol.*, 17, 1957, p. 573.

(11) G. Dirheimer et J. P. Ebel, *VIIe Journées Biochimiques Latines*, Santa Margherita Ligure, 1963, Résumé comm., 84, p. 59.

(12) H. A. Krebs et R. Hems, *Biochim. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 172.

(13) J. P. Ebel, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 20, 1953, p. 991.

(14) D. E. Hughes, *Brit. J. Exp. Path.*, 32, 1951, p. 97.

(15) D. Keilin et E. F. Hartree, *Proc. Roy. Soc. London*, B, 124, 1938, p. 397.

(16) G. Dirheimer et J. P. Ebel, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 1948.

(17) Tris, trihydroxyméthylaminométhane.

(*Laboratoires de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie et de la Faculté des Sciences, 2, rue Saint-Georges, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

IMMUNOLOGIE. — *Recherches sur le pouvoir phlogistique de la saponine.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Raymond Jensen**, **Claude Belin** et Mme **Henriette Richou**, présentée par M. Clément Bressou.

Lors de recherches effectuées précédemment ([1]) sur la saponine, substance adjuvante et stimulante de l'immunité, nous avons constaté que le pouvoir adjuvant de divers échantillons de saponine de même provenance (*Quillaja saponica*) est très variable et ne semble proportionnel ni au pouvoir hémolytique, ni au pouvoir inflammatoire de la saponine : même la saponine dont le pouvoir hémolytique a été totalement neutralisé, soit par le cholestérol, soit par du sérum de lapin, conserve la majeure partie de son pouvoir adjuvant.

D'autre part, les résultats que nous avons obtenus, avec P. Lallouette et Mme N. Mantel ([2]), en étudiant le pouvoir phlogistique de la toxine staphylococcique, nous ont conduits à titrer le pouvoir phlogistique des divers échantillons de saponine que nous avions utilisés dans nos précédentes recherches, le procédé employé permettant non plus une appréciation qualitative, mais une appréciation quantitative de la réaction inflammatoire due à la saponine.

Nos essais ont porté sur des groupes de 12 souris Swiss de 16 à 20 g en bon état sanitaire et réparties de telle sorte que les souris de chaque groupe pèsent au total 230 g. On injecte, dans le coussinet plantaire du membre postérieur droit, 0,05 ml d'une solution à 5 % des différents échantillons de saponine examinés.

Le contrôle expérimental s'effectue 24 h après l'injection de saponine. Les animaux survivants sont sacrifiés et les pattes arrières de tous coupées au niveau de l'articulation tibio-tarsienne ([3]).

Pour chaque groupe d'animaux, le poids de l'œdème est déterminé par différence entre le poids des pattes injectées et celui des pattes témoins.

Par ailleurs, nous déterminons le volume de l'œdème provoqué sur le groupe d'animaux, par différence également entre le volume des pattes injectées et le volume des pattes témoins, la mesure étant faite dans une éprouvette graduée dans laquelle on introduit un volume connu d'eau.

Au cours de notre expérimentation nous avons utilisé comparativement sept échantillons différents de saponine de *Quillaja saponica.*

Le tableau ci-après indique leur dose minimale hémolytique vis-à-vis des érythrocytes de lapin, leur pouvoir phlogistique déterminé par la méthode que nous venons d'indiquer et leur toxicité pour la Souris à la dose utilisée.

D'autre part, les titres d'antitoxine staphylococcique qui figurent également dans ce tableau permettent de se faire une idée de la valeur

adjuvante et stimulante de l'immunité de chacun des échantillons de saponine examinés (⁴).

TABLEAU.

N° de la saponine.	Dose minimale hémolytique.	Pouvoir phlogistique. Poids de l'œdème (mg).	Volume de l'œdème (ml).	Nombre de souris mortes à la 24ᵉ heure.	Appréciation du pouvoir adjuvant au moyen du titre antitoxique (en unités).
1........	1/ 8 000	980	0,9	7	+ 20 — 30
2........	1/ 8 000	873	0,7	9	+ 15 — 20
3........	1/ 7 000	930	0,9	9	+ 7 — 10
4........	1/ 2 000	1080	1,1	7	+ 5 — 7 (*)
5........	1/ 9 000	1100	1,2	8	+ 10 — 15
6........	1/18 000	930	1	8	+ 10 — 15
7........	1/18 000	895	0,9	7	+ 10 — 15 (**)

(*) Le titre antitoxique de la série témoin de ces quatre premières séries était de + 2 — 3 unités.
(**) Le titre antitoxique de la série témoin de ces trois dernières séries était de + 3 — 5 unités.

Confirmant les résultats antérieurement obtenus, à savoir que le pouvoir adjuvant de la saponine n'est proportionnel ni à son pouvoir hémolytique, ni à la réaction locale qu'elle entraîne au point d'injection de l'antigène, il ressort de l'examen de ce tableau qu'il n'existe aucun rapport entre le pouvoir hémolytique et phlogistique de la saponine d'une part, entre son pouvoir phlogistique, son pouvoir toxique pour la Souris et son pouvoir adjuvant d'autre part.

Ces constatations apportent d'utiles précisions à la connaissance des propriétés biologiques de la saponine.

(*) Séance du 22 mars 1965.

(¹) R. Richou, R. Jensen et Cl. Bélin, *Revue Immunol.*, 28, 1964, p. 49-62.
(²) P. Lallouette, R. Richou et Mme N. Mantel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1461.
(³) S. Garcet, *Thérapie*, 13, 1958, p. 549-555.
(⁴) Chacun de ces titres correspond à la moyenne du titre antitoxique obtenu chez des séries de cinq lapins, immunisés au moyen de trois injections effectuées à 4 jours d'intervalle, de 1, 2 et 4 ml d'anatoxine staphylococcique additionnée de 1 p. 500 des différents échantillons de saponine.

(36, *allée des Haras, Vaucresson, Seine-et-Oise.*)